

8

ANNALES
DE CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

58500

Quai des Grands-Augustins, 55.

NEUVIÈME SÉRIE
DES « ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE »

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME IX

PARIS
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
Boulevard Saint-Germain, 120

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
Quai des Grands-Augustins, 55

ANNALES DE CHIMIE.

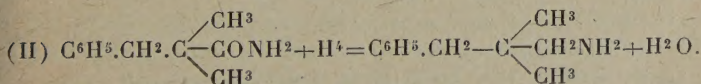
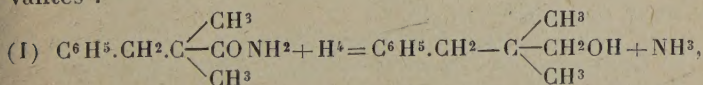
SYNTHÈSES AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM : VIII. ALCOOLS PHÉNYLDIMÉTHYLÉTHYLIQUE, BENZYL. *o-m-p*-MÉTHOBENZYL- ET *p*-MÉTHOXYBENZYLDIMÉTHYLÉTHYLIQUES ;

PAR MM. ALBIN HALLER ET EDOUARD BAUER.

Nos recherches sur les cétones arborescentes et leurs produits de dédoublement, sous l'influence de l'amidure de sodium, ont mis à notre disposition une série d'acides trialcylacétiques, ainsi que leurs amides, qui se prêtent à de nouvelles recherches du plus haut intérêt. Remettant à plus tard l'étude des transpositions moléculaires auxquelles sont sujets les acides du type pivalique, nous avons abordé celle des alcools dérivés par réduction des amides de ces mêmes acides renfermant les radicaux méthyle, phényle, benzyle, méthobenzyles et *p*-méthoxybenzyle.

Cette réduction a été effectuée en faisant agir du sodium sur les solutions des amides dans l'alcool absolu. Comme nous le verrons, la réaction est toujours accompagnée de la formation d'une petite quantité d'amine qu'on élimine facilement en traitant le produit final par un acide. Les rendements en alcools sont environ de 70 à 80 pour 100, tandis que ceux en amines varient de 5 à 10 pour 100.

Les corps prennent naissance suivant les réactions suivantes :



Bien que le procédé de préparation des alcools primaires de Bouveault et Blanc ⁽¹⁾ donne du premier jet des produits purs, nous avons préféré nous adresser directement aux amides au lieu des éthers-sels, en raison des difficultés que nous avons parfois éprouvées pour passer de ces amides aux acides et, partant, à ces mêmes éthers-sels.

Ajoutons que la réduction des amides en alcools a été préconisée depuis longtemps par :

1^o Ilcio Guareschi ⁽²⁾, qui a converti la benzamide en alcool benzylique en la traitant par de l'amalgame de sodium et de l'acide chlorhydrique;

2^o Hutchinson ⁽³⁾ et Marx ⁽⁴⁾ qui, à la suite d'indications dues à Émile Fischer ⁽⁵⁾, réduisirent, le premier les acides toluïque, salicylique, phénylacétique, etc., et le second la triméthylgallamide en les alcools correspondants, au moyen du même amalgame de sodium, avec ou sans intervention d'un acide;

3^o Scheuble ⁽⁶⁾ qui, employant comme réducteur le sodium et l'alcool amylique, transforma d'abord l'amide sébacique en alcool correspondant, puis avec E. Lœbl ⁽⁷⁾ les amides laurique, palmitique et stéarique en leurs alcools respectifs.

Bien que les alcools obtenus présentent un intérêt en soi, ils en ont encore un plus captivant par les transpositions moléculaires auxquelles ils sont sujets, quand on les soumet à l'action de certains réactifs. Les difficultés

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, 1903, p. 787; t. XXXI, 1904, p. 666, 672, 748.

⁽²⁾ I. GUARESCHI, *Gazzetta chim. ital.*, 1874, p. 46.

⁽³⁾ HUTCHINSON, *Ber. deuts. chem. Ges.*, t. XXIV, 1891, p. 174.

⁽⁴⁾ MARX, *Ann. Liebig*, t. 263, 1891, p. 249.

⁽⁵⁾ ÉMILE FISCHER, *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXIII, 1890, p. 933.

⁽⁶⁾ R. SCHEUBLE, *Monatshefte für Chem.*, t. XXIV, 1913, p. 618.

⁽⁷⁾ R. SCHEUBLE et E. LOEBL, *Ibid.*, t. XXV, 1914, p. 341.

éprouvées pour la préparation de quantités notables de ces alcools ne nous ont pas permis de pousser nos recherches aussi loin que nous l'aurions désiré avec chacun d'eux, et nous avons dû nous borner, pour l'instant, à montrer le sens dans lequel s'effectue la transposition en traitant l'alcool *phényldiméthyléthylique* ou *phénylméthyl-2.2-propanol-1*, par du chlorure de thionyle.

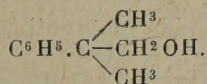
Effectuées avant la guerre, quelques-unes de ces recherches ont déjà été résumées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽¹⁾, tandis que d'autres sont restées inédites. Elles ont toutes été groupées dans le Mémoire suivant, par suite des rapports étroits qu'ont entre eux les corps étudiés.

Nomenclature adoptée. — Dans la Note des *Comptes rendus*, nous avons considéré ces composés comme des alcools trialcyléthyliques. Toutefois, au lieu de maintenir aux radicaux $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2$ (*o-m-p*) le nom de *xylyle*, nous préférons, dans le Mémoire présent, dénommer ces radicaux *méthobenzyles* (*o-m-p*), ce qui est plus en harmonie avec le nom de *méthoxybenzyl* attribué au radical $\text{CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2$.

A cette nomenclature nous avons ajouté celle qui est en conformité avec les règles de Genève et qui fait de ces alcools des dérivés bisubstitués du propanol-1.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Alcool phényldiméthyléthylique ou phényl-2-méthyl-2-propanol-1

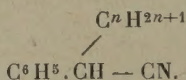


Cet alcool, inconnu jusqu'alors, a été préparé non pas

(1) A. HALLER et Éd. BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 21 ; t. 155, 1912, p. 1581.

en partant d'une phénylcétone arborescente comme les alcools benzyl et méthobenzyl diméthyléthyliques, mais par une succession de réactions en prenant comme matière première le cyanure de benzyle.

V. Meyer (1) et ses élèves ont en effet montré que, lorsqu'on traite ce cyanure par de l'alcoolate de sodium ou de la soude pulvérisée, on obtient un dérivé sodé qui fait la double décomposition avec les iodures alcooliques pour engendrer des cyanures de benzyle monoalcoylés



Les auteurs ont de plus fait voir que, dans les conditions précitées, la substitution n'allait pas plus loin et qu'il était impossible de préparer des dérivés dialcoylés. Ils ont même observé qu'une partie seulement du nitrile se trouve transformée en composé monoalcoylé.

Présumant que l'emploi de l'amidure de sodium devait permettre de pousser l'alcoylation jusqu'aux dérivés disubstitués, nous avons commencé cette étude quand MM. Bodroux et Taboury (2) ont publié une Note sur le même procédé opératoire.

Dans le présent travail, nous nous bornons à donner la préparation du cyanure de benzyle diméthylé que ces savants n'ont pas comprise dans leur étude.

Cyanure de benzyle diméthylé ou phényldiméthylacétonitrile $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{CH}^3)^2.\text{CN}$. — Ce composé avait déjà été décrit par Wallach (3), qui l'a obtenu en déshydratant l'amide de l'acide phényldiméthylacétique, acide

(1) V. MEYER, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 250, p. 123.

(2) BODROUX et TABOURY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 150, 1909, p. 131-132.

(3) WALLACH, *Chem. Centr. Bl.*, 1899, p. 1047.

dont la synthèse a été réalisée au moyen de l'acide α -bromoisobutyrique, du benzène et du bromure d'aluminium.

Nous l'avons préparé en sodant une molécule de cyanure de benzyle, dissoute dans l'éther anhydre, au moyen d'une molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé. L'opération s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Quand il ne se dégage plus d'ammoniaque, on ajoute au mélange une molécule d'iodure de méthyle et, après avoir chauffé pendant 1 à 2 heures à l'ébullition, on laisse refroidir et on lave à l'eau. On sépare la couche étherée, on dessèche la solution et l'on distille l'éther. Le résidu, rectifié sous pression réduite, fournit un liquide bouillant à 115° - 120° sous 19^{mm} - 20^{mm} . Comme l'a montré V. Meyer (¹), ce produit est un mélange du nitrile primitif et du dérivé monométhylé cherché. Sans nous préoccuper de la présence du cyanure de benzyle, nous avons retraits la solution benzénique du produit obtenu par une molécule d'amidure de sodium, puis, après dissolution de ce dernier, par de l'iodure de méthyle, et nous avons chauffé le mélange jusqu'à réaction complète. La préparation est finalement achevée par une rectification, sous pression réduite du composé cherché.

Le cyanure de benzyle diméthylé constitue un liquide bouillant de 114° à 116° sous 20^{mm} (232° à la pression ordinaire, suivant Wallach).

Dans notre opération nous avons obtenu un rendement de 300^g en partant de 390^g de cyanure de benzyle.

Phényldiméthylacétamide $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CONH}_2$.

— L'hydratation du nitrile a été effectuée en le dissolvant dans de l'acide sulfurique à 85 pour 100 et en chauffant la solution pendant 2 à 3 heures au bain-marie. On verse

(¹) V. MEYER, *loc. cit.*, p. 124.

ensuite le produit dans de l'eau et l'amide se précipite sous la forme de paillettes fondant, après purification, à 160° (Wallach accuse pour ce corps le point de fusion 160° - 161° et le point d'ébullition 200° - 205° sous 80^{mm}).

Par saponification de l'amide avec de l'acide sulfurique bouillant à 20 pour 100, ou par un traitement avec la quantité théorique d'azotite de sodium et d'acide chlorhydrique, on obtient l'acide *phényldiméthylacétique* qui cristallise au sein de l'alcool en prismes transparents fusibles à 80° - 81° . Wallach donne pour son acide le point de fusion 77° - 78° , tandis que Tiffeneau et Dorlencourt (¹), qui ont préparé le même corps par oxydation de l'aldéhyde phényldiméthyléthylique, le décrivent comme fondant à 80° - 81° .

Alcool phényldiméthyléthylique ou phényl-2-méthyl-2-propanol-1 $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. — Cet alcool a été préparé en réduisant l'amide phényldiméthylacétique au moyen du sodium et de l'alcool éthylique absolu. On opère comme Bouveault et Blanc dans la réduction des éthers-sels. Quand le dégagement d'ammoniaque a cessé, on élimine par distillation la majeure partie de l'éthanol et l'on étend le résidu avec de l'eau. La solution, qui se sépare en deux couches, est ensuite agitée avec de l'éther et la liqueur éthérée, qui renferme tout à la fois l'alcool cherché et une amine, est épuisée avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la base. Après cette séparation, on chasse l'éther et le liquide résiduel est distillé sous pression réduite. On obtient un liquide épais qui passe de 122° à 123° sous 20^{mm} .

La phényluréthane $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CONHC}^6\text{H}_5$ constitue des aiguilles blanches qui fondent à 59° - 60° .

(¹) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 143, 1906, p. 1244.

Phényl - 2 - méthyl - 2 - propylamine ~ 1
 $C^6H^5.C(CH^3)_2.CH_2.NH_2$. — Ainsi que nous l'avons fait remarquer, cette amine prend naissance, en même temps que l'alcool, dans la réduction de l'amide phényldiméthylacétique. On la sépare de cet alcool en agitant la solution étherée du mélange avec de l'acide chlorhydrique. Mise en liberté de son sel au moyen d'un alcali, elle constitue un liquide très alcalin, à odeur agréable et absorbant facilement l'acide carbonique de l'air. Elle bout à 115° - 116° sous 20^{mm} et fournit un *chloroplatinate* $(C^{10}H^{13}NHCl)_2PtCl_4$ qui cristallise en fines aiguilles jaunes insolubles dans l'eau.

La même amine a déjà été signalée par Wallach ⁽¹⁾, qui l'a obtenue par réduction du cyanure de benzyle diméthylé et qui l'a décrite comme une huile dont le chlorhydrate est soluble dans l'eau.

Action du chlorure de thionyle sur l'alcool phényldiméthyléthylique. — Cet alcool avait été préparé dans le but de le transformer en éther chlorhydrique qui devait nous servir pour effectuer d'autres réactions. Or, quand on fait réagir, à une température voisine de 0° , un léger excès de chlorure de thionyle sur cet alcool, en présence ou non de pyridine, on constate un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit, chauffé pendant quelque temps au bain-marie, est ensuite fractionné dans le vide. On recueille deux portions : l'une, passant vers 80° sous 20^{mm} , qui est constituée par un carbure ; l'autre, distillant vers 105° sous la même pression, qui a la composition d'un carbure chloré $C^{10}H^{13}Cl$.

(1) WALLACH, *loc. cit.*

Phényl-2-butène-2 ou diméthylstyrène

Après plusieurs fractionnements et une distillation sur du sodium, le carbure passe à 80°-81° sous 20^{mm}. Il ne contient pas trace de chlore et possède les caractères d'un hydrocarbure éthylnique. A froid, il fixe en effet par molécule de C¹⁰H¹², une molécule de brome (il a fallu 29^{cm³}, 5 d'une solution chloroformique renfermant, par 100^{cm³}, 24^g de brome, pour colorer en rose 5^g, 8 de carbure).

L'analyse lui assigne la formule C¹⁰H¹² :

Analyse. — Substance, 0^g, 2293; CO², 0^g, 7635; H²O, 0^g, 1896.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² .
C pour 100.....	90,80	90,90
H » 	9,20	9,10

Oxydé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, de façon à fixer 3 atomes d'oxygène par molécule de carbure, ce composé a fourni de l'acétophénone, de l'acide acétique avec un peu d'acide benzoïque. L'acétophénone a été isolé du produit de la réaction en agitant la liqueur avec de l'éther, séparant la solution étherée, l'évaporant et traitant le résidu par de la semicarbazide. La semicarbazone obtenue fondait à 201°, qui est la température de fusion du dérivé de l'acétophénone. A côté de cette cétone, on a encore trouvé un peu de carbure non attaqué.

Les eaux contenant les sels de potasse, évaporées à sec, ont fourni un résidu formé d'un mélange d'acétate et de benzoate de potasse qui ont également été identifiés.

A ces caractères, d'ordre purement chimique, nous ajoutons ceux, d'ordre physique, suivants :

Pour une densité de $D_4^{25} = 0,8911$, les mesures réfractométriques ont fourni les données suivantes :

	Raie α .	Raie D.
Indice de réfraction....	1,51488	1,52990
Réfraction spécifique....	0,3378	0,3466
Réfraction moléculaire. M_α	44,60	M_D 45,75
Théorie $C^{10}H^{12}\frac{1}{4}$	43,981	44,31
Exaltation Δ	0,619	1,44

Ces réfractions moléculaires répondent, à peu de chose près, à celles trouvées par Auwers et Eisenlohr (¹), $M_\alpha = 44,80$ et $M_D = 45,20$.

Les produits d'oxydation, d'une part, et les mesures réfractométriques d'autre part, nous autorisent à conclure que le carbure $C^{10}H^{12}$ n'est autre chose que le diméthylstyrol



décrit pour la première fois par Klages (²) sous le nom de *méthylpropénylbenzène*, puis par Tiffeneau (³) sous celui de *phényl-2-butylène*.

Chlorure $C^{10}H^{13}Cl$. — Le dérivé chloré qui accompagne le carbure que nous venons de décrire, rectifié à plusieurs reprises, distille à 104° - 105° sous 20^{mm} . C'est un produit très stable qui n'est pas décomposé par de la potasse alcoolique à l'ébullition.

A l'analyse, il a donné les chiffres suivants :

Analyse. — Substance, 0^g,3615; AgCl, 0^g,3060.

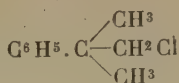
	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{13}Cl$.
Cl pour 100.....	20,96	21,04

(¹) AUWERS et EISENLOHR, *J. pr. Chem.*, 2^e série, t. 82, 1910, p. 65.

(²) KLAGES, *Ber. deuts. chem. Ges.*, t. 35, 1902, p. 2641, 3507.

(³) TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. X, 1907, p. 322.

Ce dérivé ayant bien la composition de l'éther chlorhydrique



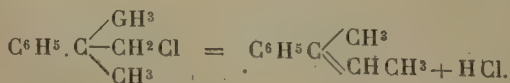
que nous avons l'intention de préparer en partant de l'alcool phényldiméthyléthylrique, nous avons essayé de retourner à cet alcool en faisant agir de l'acétate d'argent sur le chlorure. L'éther acétique ainsi obtenu fut aussitôt saponifié par de la potasse et le produit de la réaction, après lavage et rectification, se présenta sous la forme d'un liquide distillant de 115° à 117° sous 15^{mm}, point d'ébullition qui se confond presque (122°-123° sous 20^{mm}) avec celui de l'alcool phényldiméthyléthylrique.

Analyse. — Substance, 0^g,1878; CO², 0^g,550; H²O, 0^g,1566.

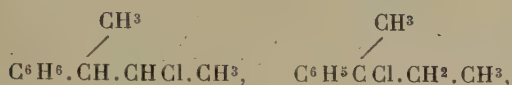
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C pour 100.....	79,86	80,00
H » 	9,26	9,43

Malgré son identité de composition et aussi son point d'ébullition, cet alcool est toutefois différent du composé dont nous sommes partis. Traité par de l'isocyanate de phényle, ce dernier fournit en effet un phényluréthane fondant à 59°-60°, alors que le nouvel alcool est déshydraté dans ces conditions et donne un hydrocarbure.

Nous sommes donc autorisés à conclure que, soumis à l'action du chlorure de thionyle, l'alcool phényldiméthyléthylrique fournit, indépendamment d'un chlorure, un carbure non saturé, le *phényl-2-butène-2*, résultant, au cours de la réaction, d'une transposition moléculaire, avec départ d'acide chlorhydrique, du chlorure formé normalement



Quant au nouveau chlorure, on peut admettre qu'il a pour origine l'addition de l'acide chlorhydrique avec le carbure éthylénique engendré et qu'il possède l'une des deux constitutions suivantes :

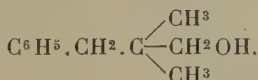


et probablement la première.

On peut, dans une certaine mesure, assimiler cette transposition moléculaire à celle observée par Blaise et Courtot (1) avec l'acide oxypivalique qui, par déshydratation, fournit de l'acide tiglique mélangé d'un peu de son stéréoisomère, l'acide angélique.

Nous nous proposons de faire préparer les homologues supérieurs de notre alcool et de revenir à cette occasion sur ce chlorure.

Alcool benzyldiméthyléthylrique ou phényl-3-diméthyl-2.2-propanol-1



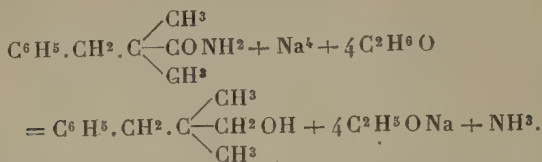
Cet alcool se prépare en partant de l'amide benzyldiméthylacétique obtenu en décomposant la *benzyldiméthylacétophénone* au moyen de l'amidure de sodium (2).

L'amide est dissoute dans de l'alcool absolu et la solution est versée rapidement sur trois fois la quantité de

(1) BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 589.

(2) A. HALLER et Ed. BAUER, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. I, 1914, p. 17.

sodium nécessaire à la réduction :



Une réaction violente se déclare aussitôt et il faut un bon réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'alcool. Quand elle est calmée, on la termine en chauffant le mélange au bain d'huile, tout en agitant aussi souvent que possible, afin de diviser le sodium.

Pendant toute la durée de la réduction, on remarque un dégagement d'ammoniaque. Au moment où le sodium a disparu on ajoute de l'eau au produit de la réaction, puis on fait passer un courant de vapeur d'eau pour entraîner la majeure partie de l'alcool. Le résidu est épuisé avec de l'éther; la solution est agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever l'amine



formée, on élimine l'éther et l'on fractionne le produit restant dans le vide. Quand l'opération est bien conduite, il ne reste pour ainsi dire pas d'amide non convertie au fond du ballon.

Les rendements sont de 70 à 80 pour 100 de la théorie.

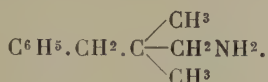
Les premières portions qui passent possèdent une odeur très désagréable due probablement à des traces d'amine ou de nitrile.

L'alcool benzyldiméthyléthylrique distille de 125° à 126° sous 14^{mm}, 5 sous la forme d'un liquide limpide qui ne tarde pas à cristalliser en aiguilles fondant à 34°-35° et possédant une agréable odeur.

Analyse. — Substance, 0^g,1730; CO², 0^g,5100; H²O, 0^g,1528.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O.
C pour 100	80,40	80,47
H » 	9,81	9,78

Phényl-3-diméthyl-2.2-propylamine-1



Cette amine est contenue dans la solution chlorhydrique ayant servi à laver la liqueur éthérée renfermant l'alcool. On la met en liberté au moyen de la soude et l'huile ainsi obtenue est rectifiée. Elle passe à 125°-126° sous une pression de 125^{mm}. C'est un liquide mobile, à odeur spéciale, formant, avec l'acide carbonique de l'air, un carbonate fondant vers 85°. Les rendements en amine sont de 10 à 20 pour 100 de la quantité d'amide employée.

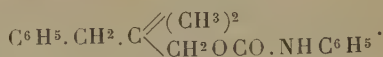
Analyse. — Substance, 0^g,1438; CO², 0^g,4255; H²O, 0^g,1358.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁷ N.
C pour 100.....	80,70	80,98
H » 	10,49	10,43

Chloroplatinate (C¹¹H¹⁷NHCl)². PtCl⁴. — Petits cristaux orangés fondant vers 170° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,1647; Pt, 0^g,0440.

	Trouvé.	Calculé.
Pt pour 100.....	26,71	26,74

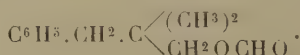
Phényl-3-diméthyl-2.2-propylphényluréthane

Cette uréthane prend naissance en faisant agir l'isocyanate de phényle sur une solution de l'alcool dans l'éther de pétrole.

Petits cristaux solubles dans l'éther et l'éther de pétrole et fondant à 53°-54°.

Analyse. — Substance, 0^g,1552; CO², 0^g, 43,41; H²O, 0^g, 1064.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ NO ² .
C pour 100.....	76,28	76,32
H » 	7,61	7,43

Éther formique

Quand on chauffe l'alcool phényldiméthyléthylique avec de l'acide formique anhydre, pendant quelques heures, et qu'on distille le produit brut de la réaction, on obtient un liquide mobile passant de 130° à 131°, sous 15^{mm}, et qui est constitué par l'éther formique.

Analyse. — Substance, 0^g,1560; CO², 0^g, 4280; H²O, 0^g, 1192.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C pour 100.....	74,82	75,00
H » 	8,53	8,33

Éther acétique

Cet éther s'obtient de la même manière en faisant bouillir l'alcool avec de l'anhydride acétique pendant quelques heures et distillant le mélange sous pression réduite.

Liquide passant à 136° sous 19^{mm} et possédant une odeur assez agréable.

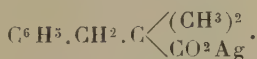
Analyse. — Substance, 0^g,1909 : CO², 0^g,5285; H²O, 0^g,1524.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ² .
C pour 100.....	75,55	75,7
H » 	8,87	8,7

Éthers-sels de l'acide benzyldiméthylacétique. — L'acide qui nous a servi pour ces préparations est celui que nous avons décrit dans notre Mémoire des *Annales* (¹).

Lorsqu'on fait bouillir du benzyldiméthylacétate de sodium avec des iodures alcooliques, on n'observe que très lentement la formation d'éthers-sels, sauf dans le cas de l'iodure de méthyle. Cet acide trialcoolé dont l'amide est si difficile à hydrolyser, est donc également difficile à étherifier. Aussi, pour préparer ces éthers avec un bon rendement, est-il nécessaire de passer par le sel d'argent.

Benzyldiméthylacétate d'argent



On dissout l'acide dans l'alcool, on ajoute à la solution une quantité équimoléculaire d'alcoolate de sodium, puis le poids correspondant d'azotate d'argent également dis-

(¹) Voir *Annales de Chimie*, 8^e série, t. XXVIII, 1913, p. 373.

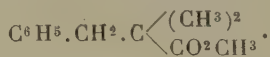
sout dans l'alcool. Le sel métallique se dépose immédiatement sous la forme cristallisée.

Analyse. — Substance, 0^g,2211; Ag, 0^g,1940.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹³ O ² Ag.
Ag pour 100.....	37,61	37,67

Pour la préparation des éthers, il suffit d'essorer ce sel et de faire agir sur lui, en solution benzénique, l'iodure alcoolique qu'on veut mettre en œuvre.

Benzyl diméthylacétate de méthyle



C'est le seul qui puisse être préparé, avec des rendements satisfaisants, sans l'intervention du sel d'argent.

On fait bouillir une molécule d'acide avec une molécule de méthylate de sodium et un excès d'iodure de méthyle en solution méthylique pendant plusieurs jours.

On élimine l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau, on reprend par de l'éther, et la solution, après avoir été agitée avec du carbonate de soude, est distillée dans le vide.

L'éther méthylique constitue un liquide mobile passant de 121° à 122°, sous 23^{mm}, et possédant une odeur spéciale.

Analyse. — Substance, 0^g,1560; CO², 0^g,4303; H³O, 0^g,1205.

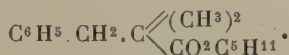
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C pour 100.....	75,12	75,00
H » 	8,58	8,33

Benzyl diméthylacétate d'isobutyle

Il a été préparé en passant par le sel d'argent. Après avoir chauffé le mélange de sel et d'iodure, au bain-marie, en solution étherée, on obtient, avec un rendement de 70 pour 100, l'éther cherché. C'est un liquide passant de 148° à 150°, sous 18^{mm}, et qui possède une odeur moins pénétrante que celle de l'éther méthylque.

Analyse. — Substance, 0^g,1560; CO², 0^g,4303; H²O, 0^g,1205.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ² .
C pour 100.....	76,87	76,92
H » 	9,49	9,40

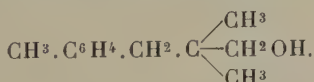
Benzyl diméthylacétate d'isoamyle

Il a été préparé comme l'éther isobutylique.

Liquide passant de 156° à 157°, sous 19^{mm}, et dont l'odeur est analogue à celle de l'éther isobutylique.

Analyse. — Substance, 0^g,1886; CO², 0^g,5350; H²O, 0^g,1637.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁴ O ² .
C pour 100.....	77,36	77,41
H » 	9,68	9,68.

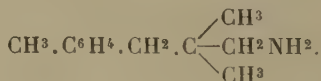
Alcool o-méthobenzyl diméthyléthylénique ou o-méthophényl-3-diméthyl-2.2-propanol-1

Pour obtenir cet alcool, nous sommes partis de l'orthométhobenzyl-diméthylacétamide (¹), qui a été réduite, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, dans les mêmes conditions que celles adoptées pour la préparation de l'alcool benzyl-diméthyléthyl-lique. On obtient le produit avec un rendement de 78 pour 100. C'est un liquide passant de 142° à 143°, sous 15^{mm}, et qui possède une odeur agréable.

Analyse. — Substance, 0^g,2119; CO², 0^g,6297; H²O, 0^g,1951.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O.
C pour 100.....	81,04	80,89
H » 	10,23	10,11

Les eaux acides, provenant du lavage de la solution étherée de l'alcool, neutralisées avec un excès de soude et épuisées à l'éther, nous ont donné une petite quantité d'amine liquide, distillant de 129° à 130°, sous 13^{mm}, et se carbonatant rapidement au contact de l'air. Ce corps ne peut être que de l'*o*-méthophényl-3-diméthyl-2.2-propylamine-1



Nous ne l'avons pas analysé.

Alcool m-méthobenzyl-diméthyléthyl-lique ou *m-méthophényl-3-diméthyl-2.2-propanol-1*. — Obtenu par réduction de la *m*-méthobenzyl-diméthylacétamide, cet alcool se présente sous la forme d'un liquide bouillant de 139° à 140°, sous 16^{mm}, et possédant également une odeur assez agréable. Rendement 75 pour 100.

(¹) A. HALLER et ED. BAUER, *loc. cit.*

Analyse. — Substance, 0^g,2279; CO², 0^g,6746; H²O, 0^g,2138.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O.
C pour 100.....	80,78	80,89
H » 	10,40	10,11

Des eaux de lavage acides de la solution étherée de l'alcool on peut encore extraire une amine distillant de 134° à 135° sous 15^{mm}, amine qui ne peut être que de la *m*-méthophényl-3-diméthyl-2.2-propylamine-1, dont nous avons préparé le chloroplatinate (C¹²H¹⁹NHCl)²PtCl⁴.

Analyse. — Substance, 0^g,2058; Pt, 0^g,054.

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ⁴⁰ PtCl ⁶ .
Pt pour 100.....	21,32	21,18

Alcool p-méthobenzyl-diméthyléthyl-lique ou *p-méthophényl-3-diméthyl-2.2-propanol-1*. — Comme ses isomères, ce composé prend naissance quand on réduit la *p*-méthobenzyl-diméthylacétamide⁽¹⁾ au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Le rendement est d'environ 80 pour 100.

L'alcool distille à 141° sous 15^{mm} et le produit liquide ne tarde pas à cristalliser en fines aiguilles blanches fondant à 37°.

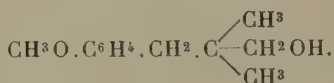
(1) A. HALLER et ED. BAUER, *loc. cit.*, p. 402. — *Remarque.* A l'époque où nous avons décrit la *p*-méthobenzyl-diméthylacétophénone dont nous sommes partis pour préparer la méthobenzyl-diméthylacétamide, cette cétone était liquide (*Annales de Chimie*, 8^e série, t. XXVIII, 1913, p. 402). Depuis, ce liquide épais s'est pris en masse et a fourni, au sein de l'alcool, de magnifiques cristaux fondant nettement à 46°-47°.

Analyse. — Substance, 0^g,2129; CO², 0^g,630; H²O, 0^g,1954.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O.
C pour 100.....	80,71	80,86
H » 	10,19	10,11

Nous n'avons pas isolé la petite quantité d'amine produite au cours de la réduction.

Alcool p-méthoxybenzyl-diméthyléthylique ou p-méthoxyphényl-3-diméthyl-2.2-propanol-1



La réduction de l'amide correspondante nous a fourni cet alcool, à côté de traces d'amine que nous n'avons pas extraite, étant donné que 4^g seulement de matière ont été hydrogénés. L'alcool obtenu constitue une masse cristalline fondant à 50° et possédant une odeur peu agréable.

Analyse. — Substance, 0^g,1728; CO², 0^g,4740; H²O, 0^g,1516.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O.
C pour 100,.....	74,81	74,74
H » 	9,7	9,3



SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE ;

PAR M. RENÉ DUBRISAY.

INTRODUCTION.

Lorsque l'on compare la tension superficielle d'un liquide pur à celles des solutions de diverses substances dans le même liquide, on observe un écart dont l'importance dépend tant de la nature que de la concentration des corps dissous. Sur ce principe, Duclaux a fondé une méthode permettant de mesurer le titre des liqueurs alcooliques : ayant déterminé la tension capillaire de solutions de compositions connues, il répétait la même mesure sur le liquide à analyser dont il fixait ainsi par interpolation la composition.

C'est là, à ma connaissance, le premier exemple d'application de mesures capillaires à l'analyse chimique. Ce procédé a, par la suite, été appliqué par M. Molgiewsky à la détermination de la solubilité dans l'eau de divers liquides organiques. Plus tard M. Traube a, de la même façon, décelé et dosé un grand nombre de substances dans les milieux colloïdaux.

On peut encore rattacher à l'analyse capillaire la méthode hydrotymétrique de Boutron et Boudet. Enfin, dans un autre ordre d'idées, on a pu, pour certaines recherches, appliquer à l'analyse chimique les phénomènes d'adsorption. C'est ainsi que M. Gogelsroeder plonge, dans des solutions de matières colorantes, des bandes de papier filtre. La solution monte par capillarité, mais la matière colorante est adsorbée et s'élève moins haut que le liquide

dissolvant. De la différence des deux hauteurs d'ascension, on peut, par comparaison, déduire la composition de la liqueur. Un procédé analogue a tout récemment permis à M. Bertrand de doser de très faibles quantités d'acide borique.

La méthode d'acidimétrie qui va être décrite est basée sur l'observation et la mesure de la tension qui s'exerce à la surface de séparation de deux liquides non miscibles. On sait que, lorsqu'on agite une huile naturelle avec de l'eau alcalinisée, les gouttelettes fournies restent en suspension, le liquide gras s'émulsionne ; si au contraire l'eau est neutre ou acide, on observe toujours, après quelques instants de repos, deux couches séparées. Ce fait, mis fréquemment en pratique dans l'examen technique des lubrifiants, a été étudié par M. Donnan. Ce savant a reconnu que le phénomène était provoqué par la présence dans l'huile d'acides gras (stéariques, oléiques, etc.) à l'état de liberté, acides qui, au contact de la soude ou de la potasse, donnent naissance à une couche de savon dont l'effet est d'abaisser, dans d'énormes proportions, la tension superficielle.

Reprenant les expériences de Donnan, mais dans un autre but, j'ai tout d'abord comparé la tension capillaire s'exerçant à la surface de séparation d'huile de vaseline additionnée de 2 pour 100 d'acide oléique, et d'eau alcalinisée à des titres variables. Ainsi que je le montrerai par la suite, j'ai observé des variations de la tension d'environ 33 pour 100 lorsque la concentration en base passait de 0 à $\frac{1}{10^5}$ en poids.

Il était tout naturel de chercher à établir sur ce principe une méthode d'acidimétrie dont je me propose dans ce qui suit d'exposer la technique et les principales applications.

CHAPITRE I.

Principe de la méthode.

Pour tous les procédés de volumétrie physico-chimique au sujet desquels on a, depuis quelques années, publié de nombreux travaux, le principe directeur est toujours le même. Il consiste, en fin de compte, à représenter graphiquement les variations que manifeste une propriété physique convenablement choisie, lorsque, à un volume invariable de la liqueur à analyser, on ajoute des proportions croissantes de réactif titré. Les points singuliers de la courbe obtenue correspondent à la fin d'une réaction : saturation d'un acide par une base ou précipitation totale.

Ces diverses méthodes ne diffèrent, en somme, que par le choix de la propriété physique. Le plus souvent, on adopte la conductibilité électrique (D. Berthelot, Miolati, Dutoit, etc.). Quelques auteurs (Féry, Chéneveau, etc.) ont suivi par la mesure des indices de réfraction la neutralisation des acides. Enfin, dans un travail récent, M. Cornec a étudié par cryoscopie la saturation réciproque des acides et des bases et comparé les résultats obtenus à ceux que donnent dans les mêmes conditions les mesures de conductibilité, de densité et d'indices.

Dans le cas actuel, la propriété physique adoptée est une tension superficielle. Mais ici le phénomène est tellement sensible qu'il suffit d'une méthode expérimentale grossière et, par suite, d'un dispositif très simple pour obtenir des mesures d'une précision suffisante. Comme l'avait fait Donnan, je me suis arrêté à la méthode dite *du poids de la goutte* basée sur l'application de la loi de Tate. D'après cette loi, si l'on compte le nombre N de gouttes correspondant à l'écoulement d'un volume

invariable de liquide, on a $N = \frac{A}{\delta}$, δ désignant la tension superficielle et A une constante.

Cette loi a fait l'objet de nombreuses recherches et de longues polémiques dont il semble bien résulter qu'il ne faut pas attribuer à la formule de Tate une valeur absolue, mais que néanmoins la méthode du poids de la goutte permet, sinon de mesurer, du moins de suivre d'une façon satisfaisante les variations des constantes capillaires d'un liquide : c'est, dans l'espèce, tout ce qui importait. Deux précautions fondamentales sont cependant nécessaires. Tout d'abord la goutte doit se détacher nettement des bords de la pipette sans remonter sur les parois. Ensuite l'écoulement du liquide doit être assez lent.

Ces deux conditions sont réalisées en employant le dispositif imaginé par M. Donnan, utilisé depuis par M. Lewis, et qui consiste à former les gouttes d'huile au sein de l'eau à l'extrémité d'une pipette courbe. La goutte se détache très nettement des bords du tube préalablement mouillé par l'eau. De plus, en fixant sur le bord supérieur de la pipette un tube de caoutchouc à l'extrémité inférieure duquel était assujettie une pince, il était facile, en raison de la grande viscosité de l'huile, d'en commander l'écoulement lent et de compter aisément le nombre de gouttes correspondant au volume compris entre les deux traits de la pipette.

Je faisais usage d'huile de vaseline soigneusement purifiée, dans laquelle j'avais dissous une proportion connue d'acide stéarique ou d'acide oléique.

Employée sous cette forme, la méthode ne présente qu'un seul inconvénient, c'est sa longueur. Pour certaines applications pratiques, j'ai pu abréger notablement la suite des opérations en mesurant, non plus le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement d'un volume invariable, mais le volume correspondant à la chute d'un

nombre convenable de gouttes. J'employais, dans ce but, une pipette graduée et divisée en vingtièmes de centimètre cube. Mais il ne fallait plus songer à faire des lectures de volume sur un liquide aussi visqueux que l'huile de vaseline : j'utilisais alors une solution d'acide stéarique dans le benzène. Les résultats étaient aussi satisfaisants.

J'ai pu enfin former des gouttes d'eau ou de liquide aqueux au sein de l'huile. Les mesures sont alors un peu plus délicates. On arrive toutefois à obtenir de bons résultats, et il y a là un avantage marqué dans le cas où l'on étudie des solutions fortement colorées, ou lorsqu'on ne dispose que d'une faible quantité de liquide à analyser. La liqueur est versée dans une burette verticale à robinet, dont l'extrémité plonge dans l'huile de vaseline additionnée d'acide gras; il suffit de faire écouler lentement la solution aqueuse et de mesurer le volume correspondant au passage d'un nombre déterminé de gouttes.

J'ai tout d'abord étudié l'écoulement de 5^{cm}³ d'huile de vaseline additionnée de 2 pour 100 d'acide oléique d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans l'eau chargée de proportions connues de soude. Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU I.

Concentration en soude (mol.-gr. par litre)	Nombre de gouttes.
0.....	72
$\frac{4}{10^4}$	107
$\frac{14}{10^4}$	229

Ces chiffres montrent nettement que la tension superficielle est, en somme, un réactif extrêmement sensible

en ce qui concerne la présence des alcalis dans la phase aqueuse. Je pouvais donc espérer suivre de cette façon avec beaucoup de netteté la saturation réciproque des bases et des acides. Les résultats consignés dans les Tableaux suivants vont confirmer cette prévision.

Il est intéressant d'ailleurs de mentionner dès maintenant qu'il ne sera pas nécessaire ici, comme par exemple dans la méthode des conductibilités électriques, de prendre de précautions spéciales pour assurer l'invariabilité de la température. D'après les expériences de Lewis, une variation de 1° ne correspond en effet qu'à un changement de 5 pour 1000 dans la tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides, changement tout à fait négligeable devant celui que produit une addition d'alcali.

J'indiquerai tout d'abord les résultats relatifs à la neutralisation d'un certain nombre d'acides forts (chlorhydrique, azotique et sulfurique).

TABLEAU II.

Acide chlorhydrique.

Solution exigeant pour sa neutralisation 18^{cm³},8 de soude $\frac{N}{20}$ pour 20^{cm³} de solution acide en présence de phénolphtaléine.

Nombre de centimètres cubes de soude $\frac{N}{20}$ ajoutés à 20 ^{cm³} d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	45
17,9.....	45
18,6.....	46
18,7.....	45,5
19,1.....	75
12,5.....	98

TABLEAU III.

Acide azotique.

*Solution exigeant pour sa neutralisation 12cm^3 de soude $\frac{N}{20}$
pour 20cm^3 d'acide.*

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 20cm^3 d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	48
11,8.....	50
12,6.....	121
13,4.....	205

TABLEAU IV.

Acide sulfurique.

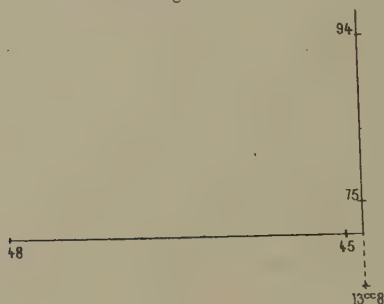
*Solution exigeant $9\text{cm}^3,9$ de solution de soude normale pour
la neutralisation complète de 10cm^3 d'acide en présence
de phénolphtaléine.*

Nombre de centimètres cubes de soude.	Nombre de gouttes.
0.....	92
3.....	92
4,4.....	89
7,8.....	91
9,85.....	106
10,1.....	} impossible à compter

Pour ces trois acides les résultats sont donc équivalents : le nombre de gouttes commence par rester pratiquement invariable, puis augmente brusquement dès que la solution devient alcaline. Si l'on porte en abscisses la quantité de soude ajoutée à un volume constant de liqueur acide, en

ordonnées le nombre de gouttes correspondant, la courbe est constituée par deux parties rectilignes, l'une horizontale, l'autre verticale, qui se coupent en un point dont l'abscisse correspond à la saturation complète (*fig. 1*).

Fig. 1.



En réalité, les chiffres relatifs à la neutralisation d'une solution concentrée d'acide sulfurique (Tableau IV) correspondent à un aspect légèrement différent. Le nombre de gouttes commence par diminuer : c'est que, ainsi que l'a montré déjà M. von Lerch, les acides abaissent plus que les sels neutres la tension superficielle qui s'exerce à la surface de séparation de deux liquides non miscibles. Ce phénomène ne se manifeste pas dans les solutions diluées (Tableaux II et III). J'ai pu au contraire le mettre en évidence avec tous les acides forts dans les solutions assez concentrées, ainsi qu'il apparaît dans le Tableau IV cité à titre d'exemple.

Pour les acides faibles, l'aspect du phénomène est différent : les résultats relatifs à l'acide borique sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU V.

Solution exigeant pour sa neutralisation 19cm^3 de soude $\frac{\text{N}}{20}$ pour 50cm^3 d'acide en présence de glycérine.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 50cm^3 d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	45
7,8.....	67,5
15,2.....	86,5
19,5.....	119
20,8.....	125

Ici l'hydrolyse se manifeste dès la première affusion de soude par l'augmentation du nombre de gouttes. Souvent même, il est impossible de pousser assez loin les mesures, la tension s'abaissant dans des proportions telles que les gouttes ne se forment plus et qu'on observe seulement un filet liquide ininterrompu. J'ai pu toutefois tourner la difficulté en opérant sur des solutions assez diluées pour que la proportion d'alcali libre soit toujours faible. On peut alors pousser les mesures assez loin, et la neutralisation est mise en évidence sinon par un angle aigu, du moins par un changement assez net dans l'allure de la courbe. Voici, par exemple, les chiffres relatifs au phénol :

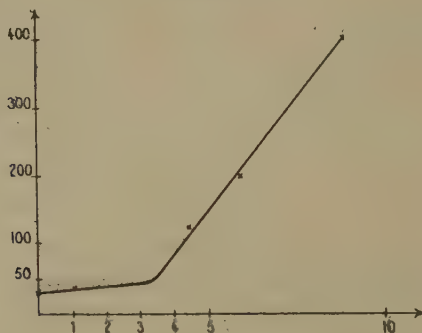
TABLEAU VI.

Solution de phénol au titre approximatif de $\frac{1}{1000}$.

Nombre de centimètres cubes de soude $\frac{\text{N}}{20}$ ajoutés.	Nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 1cm^3 de benzine saturée d'acide stéarique.
0.....	29
1,1.....	33
3,0.....	41
4,4.....	130
5,9.....	200
8,9.....	400

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 2. Cette expérience montre que, même en solution normale de $\frac{1}{1000}$ environ, une fonction acide aussi

Fig. 2.



faible que celle du phénol se manifeste encore avec netteté.

Je pouvais donc espérer, au moyen de ce procédé nouveau, mettre en évidence des fonctions acides même très faibles. Les résultats indiqués dans le Chapitre suivant vont confirmer cette prévision.

CHAPITRE II.

Étude de certains acides en solution.

I. — ACIDE PHOSPHORIQUE.

Pour suivre la neutralisation de l'acide phosphorique, j'opérais sur des solutions dont le titre avait été déterminé par acidimétrie en présence de méthyle orange, on sait que, dans ces conditions, le virage se produit quand la première fonction acide est neutralisée.

Voici les résultats obtenus avec des solutions de diverses concentrations :

TABLEAU VII.

Solution exigeant pour sa neutralisation $23\text{cm}^3,5$ de soude $\frac{N}{20}$ pour 20cm^3 d'acide en présence de méthyle orange.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 20cm^3 d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	46
20,3.....	45,5
32,3.....	49
46.....	58
48,2.....	67
50,6.....	136

TABLEAU VIII.

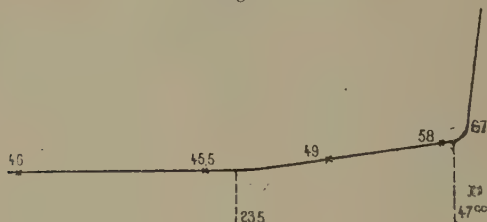
Solution exigeant $8\text{cm}^3,4$ de soude $\frac{N}{100}$ pour la neutralisation de 15cm^3 d'acide en présence de méthyle orange (vaseline + acide oléique 2 pour 100).

Nombre de centimètres cubes de soude $\frac{N}{100}$ ajoutés à 50cm^3 d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	72
1,7.....	72
3,7.....	74
5,2.....	78
5,9.....	81
7,1.....	87
7,9.....	92
8,6.....	110
9,4.....	141

De ces chiffres et des courbes correspondantes (fig. 3 et 4) il ressort que le phosphate monosodique n'est

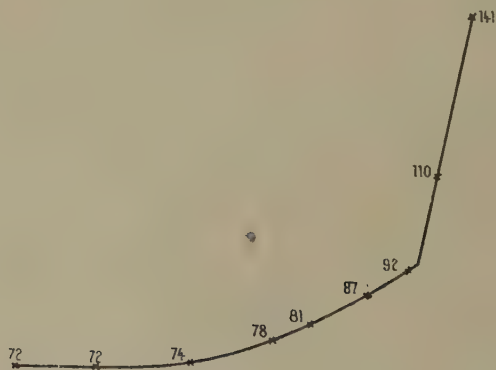
jamais hydrolysé. Le phosphate disodique est au contraire décomposé, et ceci, même en solution normale. Un point

Fig. 3.



anguleux se manifeste nettement après la saturation de la deuxième basicité dans la figure 3; mais à la concentration employée, il n'est pas possible de pousser les mesures au delà. Par contre, en solution plus diluée, on peut aller

Fig. 4.



jusqu'à la neutralisation de la troisième basicité (Tableau VIII) et un point anguleux se manifeste à la saturation complète de l'acide (*fig. 4*).

L'existence en solution de la troisième basicité de l'acide phosphorique n'avait pu, jusqu'ici, être mise en évidence que par les mesures cryoscopiques de M. Cornec: les conclusions de cet auteur se retrouvent donc ici confirmées.

II. — ACIDE CHROMIQUE.

Pour l'étude de l'acide chromique, j'opérais sur des solutions dont le titre avait été déterminé par de l'eau de baryte en présence de phtaléine du phénol.

Les résultats de l'étude capillaire de la neutralisation soit par la soude, soit par l'ammoniaque sont consignés dans les Tableaux suivants :

TABLEAU IX.

Solution exigeant pour sa neutralisation complète 22^{cm³} de soude normale pour 10^{cm³} d'acide.

Nombre de centimètre cubes de soude ajoutés à 10 ^{cm³} d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	53
4,15.....	50
8,7.....	49
15,1.....	52
17,5.....	56
20,0.....	60
21,5.....	63
22,7.....	68
24,2.....	141

TABLEAU X.

Solution exigeant pour sa neutralisation complète 15^{cm³} de soude normale pour 25^{cm³} d'acide.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 25 ^{cm³} d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	37
5,5.....	37
7,0.....	36,5
12,0.....	41,5
14,4.....	46
15,0.....	102

TABLEAU XI.

*Solution exigeant pour sa neutralisation complète 38^{cm³},8
d'ammoniaque $\frac{N}{3}$ pour 10^{cm³} d'acide.*

Nombre de centimètres cubes d'ammoniaque $\frac{N}{3}$ ajoutés à 10 ^{cm³} d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	24
8,5.....	24
20,3.....	23
33,2.....	30
36,6.....	41
39,6.....	80
43,6.....	400

TABLEAU XII.

Solution obtenue en diluant trois fois la précédente.

Nombres de centimètres cubes d'ammoniaque ajoutés à 10 ^{cm²} d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	19
6,7.....	20
10,0.....	26
11,3.....	31
13,0.....	66

Dans les solutions concentrées, le nombre de gouttes commence donc par décroître à mesure que l'acidité diminue : c'est le phénomène déjà signalé dans le précédent Chapitre. Dans les solutions plus étendues, la tension superficielle reste invariable jusqu'à formation complète du bichromate. A partir de ce moment, dans l'un ou l'autre cas, le nombre de gouttes augmente dès que l'on

a dépassé la quantité d'alcali correspondant à la formation du chromate neutre, il y a brusque abaissement de la tension. La courbe est donc tout à fait analogue à celle qui avait été obtenue pour les deux premières basicités de l'acide phosphorique. En d'autres termes, alors que les bichromates ne manifestent en solution aucune hydrolyse, la formation du chromate neutre à partir du bichromate et de la base est toujours incomplète.

Ces faits concordent avec les mesures thermochimiques de Berthelot et les expériences de M. Sabatier. Ce savant avait montré par colorimétrie que les chromates neutres étaient partiellement décomposés par des acides faibles ou moyens comme l'acide acétique, la deuxième fonction de l'acide phosphorique et la première fonction de l'acide carbonique. Ce dernier fait peut d'ailleurs être mis en évidence par une expérience très simple et très frappante que m'a indiquée M. Colson : Si dans une solution saturée de chromate neutre, on fait, pendant plusieurs heures, barboter un courant d'acide carbonique, la liqueur rougit en même temps que l'on observe un abondant précipité de bicarbonate de soude.

III. — ACIDE PERIODIQUE.

Les solutions d'acide periodique rougissent le méthyle orange. Si l'on étudie leur neutralisation en présence de cet indicateur, on constate que le virage se produit lorsque l'on a ajouté 1 molécule de soude pour 1 atome d'iode.

Par des mesures de conductibilités, MM. Miolatti et Mascetti ont mis en évidence l'existence de sels contenant 2 molécules de soude par atome d'iode, et, plus récemment, M. Cornec a montré par la cryoscopie l'existence en solution de periodates trisodiques.

Les résultats de l'étude capillaire de la neutralisation

de solutions d'acide periodique sont consignés dans les Tableaux suivants :

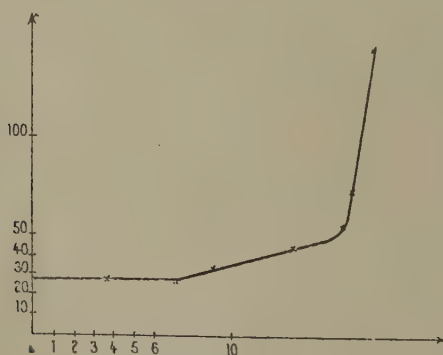
TABLEAU XIII.

Solution exigeant pour sa neutralisation $7^{\text{cm}^3,7}$ de soude $\frac{\text{N}}{20}$ pour 10^{cm^3} d'acide en présence de méthyle orange.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés.	Nombre de gouttes.
0.....	28
3,7.....	28
7,2.....	28
9,1.....	34
13,2.....	44
15,6.....	55
16,0.....	73
17,2.....	144

La représentation graphique de ces résultats (*fig. 5*) établit nettement l'existence d'une première basicité forte

Fig. 5.



et d'une deuxième basicité plus faible dont la neutralisation est manifestée par un point anguleux très net; mais ici encore il n'est pas possible de poursuivre les mesures assez loin pour reconnaître s'il existe ou non une troisième fonction acide.

J'ai usé de l'artifice qui m'avait déjà réussi et opéré sur des solutions très diluées. Les résultats sont consignés dans le Tableau XIV et représentés sur la figure 6.

Fig. 6.

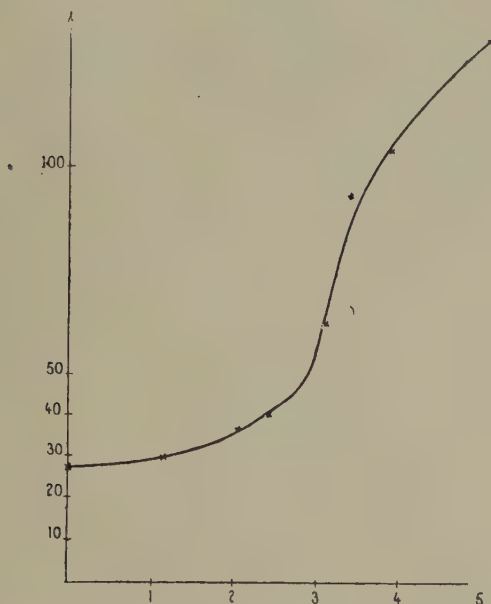


TABLEAU XIV.

Solution exigeant $4\text{cm}^3,5$ de soude $\frac{N}{20}$ pour la neutralisation de 50cm^3 d'acide en présence de méthyle orange (soit $0\text{cm}^3,9$ pour 10cm^3).

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 10cm^3 d'acide.	Nombre de gouttes.
0.....	28
1,2.....	30
2,1.....	37
2,5.....	40
3,2.....	63
3,5.....	74
4,0.....	105
5,2.....	132

Une inflexion se manifeste dans la région correspondant à la neutralisation de la troisième basicité ($2^{\text{cm}^3}, 7$).

Ainsi que l'avait montré M. Cornec, l'acide periodique donne donc naissance à des sels contenant 1, 2 et 3 atomes de sodium pour 1 atome d'iode.

Pour ce qui est de l'étude de la neutralisation des acides en solution, la méthode capillaire est donc d'une sensibilité tout à fait comparable aux divers procédés d'analyse physico-chimique. Elle présente l'avantage d'être applicable même à des solutions très diluées. Par contre, elle ne peut être employée avec les solutions concentrées des sels hydrolysables et ne donne pas, comme la cryoscopie, d'indications sur la formule des corps dissous.

CHAPITRE III.

Applications diverses.

I. — ALTÉRATION DES VERRES PAR L'EAU.

L'attaque des verres par l'eau a été jusqu'ici étudiée soit par colorimétrie, soit par des mesures de conductibilités électriques. L'extrême sensibilité de la méthode capillaire comme réactif d'alcalinité m'a conduit à en essayer l'application en l'objet. Mes recherches ont exclusivement porté sur des verres couramment employés dans les laboratoires, tels qu'on les trouve dans le commerce.

Les appareils étaient préalablement lavés à l'eau distillée, puis remplis d'eau maintenue à l'ébullition pendant 1 heure environ. Cette opération était répétée à trois reprises différentes, et c'est alors seulement que commençaient les déterminations de solubilité.

Un grand ballon de verre blanc était rempli de 630^g d'eau distillée. Le tout était porté à l'ébullition pendant

2 heures; il restait à la fin 245^g d'eau. Primitivement l'écoulement de 10^{cm³} de benzène additionné d'acide stéarique correspondait à 327 gouttes. A la fin ce nombre était passé à 650. En étalonnant la solution de benzène et la pipette, j'ai pu reconnaître que ce chiffre correspondait à une solution alcaline de $\frac{3}{10^4}$ molécule-gramme, soit 0^g,12 d'alcali par litre. Pour les 245^g d'eau restant dans le ballon, ceci représentait la dissolution de 0^g,003 de soude. La surface du ballon étant de 314^{cm²}, il en résultait une attaque de 0^{mg},95 par décimètre carré, ou, en admettant la proportionnalité au temps, de 0^{mg},475 par heure et décimètre carré. Le nombre est tout à fait comparable à celui qu'indiquent les divers traités.

Le même ballon a été rempli d'eau et abandonné pendant 35 jours à la température du laboratoire. L'écoulement de 10^{cm³} de solution de benzène donnait au début 330 gouttes et à la fin 360 gouttes. L'attaque était donc très faible, mais néanmoins encore sensible.

J'ai ensuite comparé l'altérabilité de deux fioles, l'une en verre blanc, l'autre en verre de Bohême, remplies d'eau, complètement bouchées et maintenues pendant des temps variables dans une étuve à 95°. Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

Vase n° 1 : Ballon de verre blanc ($V = 80\text{cm}^3$; $S = 0\text{dm}^2,95$).

Vase n° 2 : Fiole conique en verre de Bohême ($V = 30\text{cm}^3$; $S = 0\text{dm}^2,55$).

Durée de chauffe.	N° 1.	N° 2.
0.....	163	163
3 heures.....	185	175
14 »	225	188
25 »	275	220

Enfin, j'ai comparé l'altération par l'eau à l'ébullition

d'un ballon de verre blanc, d'une fiole conique en verre d'Iéna et d'une fiole de laboratoire de fabrication française récente. Dans les trois cas, les récipients étaient remplis de 500^{cm³} d'eau, maintenue à l'ébullition pendant 6 heures environ, jusqu'au moment où le volume du liquide était réduit à 30^{cm³} ou 40^{cm³}. L'eau était versée dans une burette de Mohr plongeant dans l'huile de vaseline additionnée d'acide oléique, et je mesurais le volume correspondant à l'écoulement de 15 gouttes.

Les résultats obtenus étaient les suivants :

Avec le ballon de verre blanc.....	2,7 ^{cm³}
Avec la fiole de verre d'Iéna.....	7,5
Avec la fiole en verre français.....	7,6

Avec la même eau distillée avant ébullition, on obtenait pour 15 gouttes 7^{cm³},5.

Ici encore l'attaque du verre blanc se manifeste nettement; il n'y a au contraire aucune altération apparente, ni avec le verre d'Iéna, ni avec le verre français.

II. — NEUTRALISATION DES VINS.

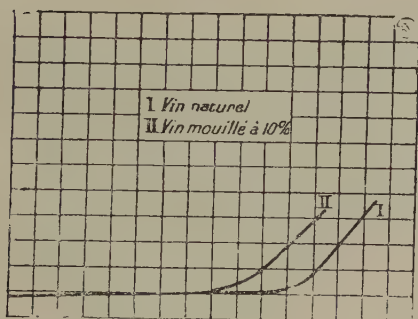
M. Dutoit a, dans un travail devenu classique, appliqué la mesure des conductibilités électriques à l'analyse légale des vins. Il était tout naturel de songer à appliquer à ce problème la méthode capillaire, du moins en ce qui concerne l'étude de l'acidité.

Ce travail a été fait en collaboration avec M. Rocques. Les résultats sont consignés dans les Tableaux suivants et figurés sur les courbes correspondantes.

TABLEAU XV (*fig. 7*).1° *Vin de Bordeaux* (10cm^3 dilués dans 300cm^3 d'eau).

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés.	Nombre de gouttes.
0.....	38
3,4.....	38
5,5.....	40
9,3.....	41
10,3.....	40
11,2.....	43
12,1.....	50
13,0.....	60
14,0.....	73
16,2.....	100

Fig. 7.

2° *Même vin mouillé à 10 pour 100 (analysé dans les mêmes conditions).*

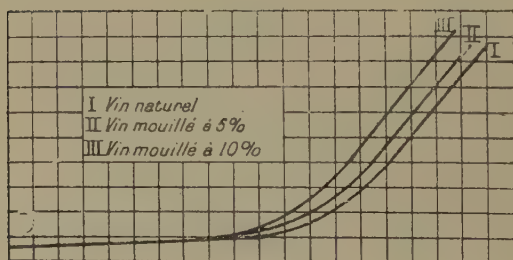
Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés.	Nombre de gouttes.
4,2.....	39
5,7.....	40
9,0.....	44
10,7.....	57
12,3.....	73

TABLEAU XVI (fig. 8).

1° *Vin rouge naturel* $\left(5^{\text{cm}^3} \text{ dans } 300^{\text{cm}^3} \text{ d'eau, soude } \frac{N}{20} \right)$.
Acidité fixe.

Nombre de centimètres cubes de soude.	Nombre de gouttes.
3,6.....	38
5,1.....	40
6,1.....	44
7,1.....	50
8,1.....	62
9,2.....	75

Fig. 8.



2° *Même vin mouillé à 5 pour 100.*

Nombre de centimètres cubes de soude.	Nombre de gouttes.
3,3.....	40
4,3.....	40
5,3.....	43
6,3.....	47
7,3.....	54
8,5.....	70

3^b *Même vin mouillé à 10 pour 100.*

Nombre de centimètres cubes de soude.	Nombre de gouttes.
2,1.....	40
4,4.....	41
5,4.....	45
6,8.....	57
8,9.....	81

On observe nettement dans les courbes une première partie rectiligne, correspondant à l'acidité que l'on peut appeler *forte*, puis une partie courbe correspondant aux acides faibles ou moyens, à ce que l'on a appelé les *fonctions phénoliques du vin*; enfin une troisième partie rectiligne dans laquelle la liqueur est franchement alcaline. On voit en outre que les courbes se séparent nettement d'un vin naturel au même vin mouillé à 10 et même 5 pour 100.

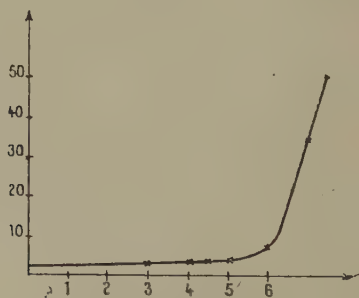
Les mesures ont pu être d'ailleurs simplifiées, en employant le dispositif indiqué au début de ce travail, c'est-à-dire en plaçant le vin analysé dans une burette ordinaire, dont l'extrémité plongeait dans de l'huile de vaseline additionnée d'acide oléique, et en mesurant sur la graduation de la burette le volume correspondant à l'écoulement de 10 gouttes. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU XVII (*fig. 9*).

Nombre de centimètres cubes de soude $\frac{N}{10}$ ajoutés à 5cm ³ de vin.	Nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 1cm ³ .
0.....	2,3
3.....	2,3
4.....	2,5
4,5.....	4
5.....	6,3
6.....	33
6,5.....	50

La courbe manifeste un changement d'allure plus brusque que dans les expériences précédentes : c'est qu'ici

Fig. 9.



il n'a pas été nécessaire de diluer le vin, et que les phénomènes d'hydrolyse sont moins accentués.

CONCLUSION.

La méthode capillaire peut rendre les mêmes services que les méthodes physico-chimiques les plus précises dans le cas des mesures acidimétriques, et ceci aussi bien pour les recherches scientifiques que pour les analyses industrielles. Elle se recommande par la facilité des manipulations et par la simplicité de l'outillage qu'elle comporte.



ÉTUDE SUR LA FONCTION ACIDE
DANS LES DÉRIVÉS MÉTHÉNIQUES ET MÉTHINIQUES ⁽¹⁾;

PAR M. J. GUINCHANT.

INTRODUCTION.

Avant tout essai de classification rationnelle, on a distingué parmi les composés chimiques un groupe d'acides et un groupe de bases caractérisés par la netteté et l'antagonisme de leurs réactions. Cependant si l'on essaye de dresser un tableau des acides et un tableau des bases, on remarque que les propriétés distinctives, nettement tranchées entre les termes extrêmes, tels que l'acide sulfurique et la potasse, vont graduellement en s'affaiblissant et il est impossible d'établir une véritable limite entre les deux groupes, de donner une définition exacte et précise de chacun d'eux.

L'étude des composés organiques présente à ce point de vue un intérêt particulier, car là il est possible de modifier graduellement, par des transformations voulues, le caractère acide d'une molécule pour la changer en une base ou inversement. Tel est le cas de l'acide benzoïque transformé en acide aminobenzoïque puis en acide diaminobenzoïque à réaction basique, ou, inversement, la transformation de l'ammoniaque en acétamide, composé

(1) Ce travail, présenté et accepté comme Thèse de doctorat ès sciences physiques à la Sorbonne, en 1897, n'a encore paru dans aucun recueil scientifique, par suite de circonstances indépendantes de la volonté de l'auteur. Les recherches et les résultats qui y sont consignés ayant conservé tout leur intérêt, nous croyons devoir les reproduire dans les *Annales*, tels qu'ils ont été publiés il y a 20 ans.

A. HALLER.

tantôt basique tantôt acide, et en cyanacétamide composé fortement acide.

On peut énoncer en règle générale ⁽¹⁾ que lorsqu'on accumule dans une molécule des métalloïdes ou des groupements de métalloïdes (NO^2 , SO^3 , SO^2 , CO , CN , $=\text{N}^2$) on augmente son caractère acide, ou l'on diminue son caractère basique. Ces groupements ont reçu le nom de *radicaux négatifs*. Les halogènes semblent à ce titre avoir le moins d'influence sur l'acidité des molécules organiques quand ils ne sont pas associés à d'autres radicaux négatifs.

Au contraire l'introduction de métaux ou de radicaux riches en hydrogène CH^3 (homologie) PH^2 , NH^2 , diminue l'acidité ou augmente la basicité; ces groupements ont été appelés *radicaux positifs*. Les carbures les moins hydrogénés — les carbures acétyléniques — donnent des dérivés métalliques qui deviennent de véritables sels quand on introduit dans la molécule des radicaux oxygénés, tel est le cas de l'éther propargylique. Le phényle C^6H^5 , radical carburé le moins hydrogéné, se range à la limite des radicaux négatifs. Il est enfin à remarquer dans le même ordre d'idées que les composés organiques non saturés sont toujours plus acides ou moins basiques que les composés saturés correspondants ⁽²⁾.

L'impossibilité de limiter exactement le groupe des acides a obligé jusqu'ici à le définir par quelque propriété choisie arbitrairement parmi celles qui sont les plus remarquables dans les acides types, par exemple :

- Se combiner aux bases en donnant des sels définis.
- Déplacer de leurs sels les acides faibles, tels que l'acide carbonique ou certains acides organiques servant de réactifs colorés.

⁽¹⁾ Voir HALLER. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI, 1889.

⁽²⁾ OSTWALD, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXXII, 1885, p. 359.
— BREDIG, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XIII, 1894, p. 305.

— Dégager de la chaleur par leur mélange avec les bases.

— Donner des solutions aqueuses qui soient des électrolytes.

— Accélérer l'action de l'eau sur les éthers, les amides, les sucres, etc.

Je reviendrai à propos de l'affinité sur chacune de ces définitions; il suffit de remarquer dès maintenant qu'elles sont basées sur la généralisation d'une propriété type choisie arbitrairement et que la limite assignée au groupe des acides dépendra essentiellement de celle des propriétés que l'on adoptera pour définir ce groupe.

On considère en général comme ayant un caractère plus ou moins acide toute molécule qui, mise en présence d'un métal ou d'une base, peut échanger *directement* 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal. Dans certains cas même, ce dérivé métallique pourra réagir immédiatement sur le composé au sein duquel il prend naissance, et sa formation ne pourra être soupçonnée que par la synthèse d'une molécule nouvelle. Mais l'instabilité de ces dérivés, due au peu d'affinité qui retient le métal dans la molécule, leur donne précisément un intérêt capital, grâce aux multiples synthèses auxquelles ils pourront se prêter.

Tandis que les sels des acides forts ou même des acides organiques ordinaires n'ont guère d'intérêt que par leur existence propre, les sels de ces acides très faibles céderont facilement leur métal, par exemple au chlore des chlorures alcooliques ou acides, à l'oxéthyl d'un éther et permettront ainsi de remplacer dans la molécule acide un atome d'hydrogène par un nouveau radical.

Si l'on recherche parmi les composés organiques ceux qui possèdent ainsi un caractère acide, on trouve que l'hydrogène remplaçable fait partie de l'un des groupes suivants :

1° Un groupe d'acide minéral SO^3H , NOH , PO^3H .

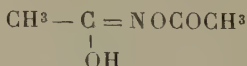
2° NH ; l'hydrogène devient fortement acide quand l'azote est lié à deux groupes négatifs (éther cyanamido-carbonique, hydrazides d'acides bibasiques) ⁽¹⁾ ou doublement lié à un groupe négatif (imides, acide isocyanique, acide azothydrique).

3° $\equiv \text{CH}$: dérivés acétyléniques, acide cyanhydrique.

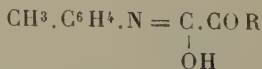
4° $-\overset{|}{\underset{|}{\text{COH}}}$: groupe alcoolique. L'introduction de un ou deux radicaux négatifs (benzoïne, éthers tartro-niques ou mésoxaliques, cyanhydrine de l'éther pyru-vique) n'en modifie pas très profondément le caractère acide ⁽²⁾. On ne connaît pas de composé renfermant d'après leur mode de synthèse un groupe alcool tertiaire entre trois radicaux acides.

5° $=\text{COH}$. Lorsque la double liaison est saturée par 1 atome d'oxygène on a le groupe carboxyle $\text{O}=\overset{|}{\underset{|}{\text{COH}}}$ qui caractérise la fonction acide la mieux étudiée dans les composés organiques.

Dans les autres cas il existe peu de dérivés où le grou-pement $=\text{COH}$ fasse partie d'une chaîne ouverte d'une façon bien caractérisée. Je citerai l'acide diacétylhy-droxamique ⁽³⁾



et les composés



obtenus en décomposant par l'eau le produit de l'action des chlorures d'acides sur la *p*-toluycarbylamine ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ CURTIUS, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LI, 1895, p. 371.

⁽²⁾ HALLER, *Bull. Soc. chim.*, 1^{re} série, t. XLIX, 1888, p. 31.

⁽³⁾ HANTZCH, *D. chem. Ges.*, t. XXV, p. 703.

⁽⁴⁾ SMITH, *Amer. chem. Journ.*, t. XVI, 1894, p. 372.

Le groupement =COH , lorsqu'il fait partie d'une chaîne fermée benzénique, caractérise les phénols; il devient fortement acide quand on introduit dans la molécule plusieurs radicaux négatifs (acide picrique, oxyquinones, trioxybenzophénone).

Les phénols donnent avec le perchlorure de fer des réactions colorées, bleues, rouges ou violettes.

6° Dans tous ces groupements l'oxygène peut être totalement ou partiellement remplacé par du soufre; il est probable aussi que l'azote pourrait être remplacé par du phosphore.

7° Enfin les composés que l'on peut considérer comme dérivant du méthane CH_4 par la substitution de 1, 2 ou 3 radicaux négatifs à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène peuvent plus ou moins facilement échanger 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal.

Lorsqu'un seul atome d'hydrogène est remplacé par un radical acide A, le dérivé métallique $\text{A.CH}^2\text{M}$ peut rarement être isolé; on ne connaît guère à l'état libre que les dérivés sodés des nitroéthanes $\text{NO}^2.\text{CHNa.R}$ et de quelques acétones (¹).

Leur formation temporaire est cependant démontrée par les synthèses effectuées en présence du sodium au moyen de ces composés à radical acide et de différents autres dérivés organiques : chlorures, éthers, cétones, aldéhydes.

Les dérivés bisubstitués ont généralement un caractère acide plus marqué et forment des dérivés métalliques souvent faciles à isoler; quelques-uns comme la benzoyl-acétone (²) et l'acétylacétone (³), les β -cétaldéhydes (⁴),

(¹) BECKMANN et Th. PAUL, *Lieb. Ann.*, t. 266, 1891, p. 1. — FREER, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, 1893, p. 582.

(²) E. FISCHER et KUZEL, *D. chem. Ges.*, t. XVI, 1883, p. 2239.

(³) COMBES, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, 1887, p. 611.

(⁴) CLAISEN, *D. chem. Ges.*, t. XX, p. 2190.

sont de véritables acides et décomposent les carbonates. M. Haller a proposé de désigner ces composés bisubstitués sous le nom d'*acides méthéniques* ⁽¹⁾.

Enfin les dérivés trisubstitués fournissent des acides forts; l'acidité du dérivé bisubstitué est augmentée dans des proportions considérables par l'introduction du troisième radical : tandis que l'éther acétylacétique est neutre aux réactifs colorés et donne des sels instables, l'éther acétylcyanacétique ⁽²⁾ est un véritable acide au même titre que l'acide acétique. M. Haller a proposé de donner à ces composés le nom d'*acides méthiniques*.

Les fonctions acides méthéniques et acides méthiniques peuvent, comme la fonction acide carboxylé, être accumulées un certain nombre de fois dans une même molécule pour donner des acides plurivalents (éthers acétone-dicarboxylique, acétylene-tétracarboxylique, succinodicyanacétique).

Cette classification et cette nomenclature sont basées sur les formules de constitution que l'on déduit du mode de synthèse de ces composés en *admettant* que le sodium peut, dans les dérivés monosubstitués, remplacer 1 atome d'hydrogène lié au carbone.

Quoique cette théorie ne se soit jamais trouvée en contradiction formelle avec l'expérience, on a été amené, pour des raisons que j'exposerai plus loin, à proposer pour la plupart de ces dérivés des formules de constitution différentes, qui les ramèneraient soit au type éolique $= \text{COH}$, soit au type imide $= \text{NH}$. Les composés que leur mode de synthèse conduirait à regarder comme renfermant un groupement CH entre deux ou trois radicaux carbonyles CO donnent, comme les phénols, des réactions colorées avec FeCl_3 ; on devrait d'après la théorie précé-

(1) HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXX, 1895, p. 1193.

(2) HALLER et HELD, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCV, 1882, p. 142 et 235.

dente les rattacher aux schémas énoïques



et non pas au schéma dicétonique $CO-CH^2-CO$.

Les acides méthéniques et méthiniques étudiés depuis vingt ans à peine sont aujourd'hui à peu près aussi nombreux que les acides carboxylés; la variété des types auxquels ils se rattachent, les nombreuses synthèses qu'ils permettent d'effectuer ⁽¹⁾, les objections même soulevées sur leur constitution leur donnent un intérêt tout particulier. Je me suis proposé de rechercher si les lois établies pour les acides carboxylés trouvent encore leur application à cette nouvelle classe d'acides et s'il est possible de classer par la mesure de quelque constante physique les radicaux négatifs qui entrent dans leur constitution.

HISTORIQUE.

La classe des acides dérivés du méthane fut en quelque sorte constituée avant celle des acides carboxylés dérivés de l'acide formique : Kekulé en effet, en 1858, propose de considérer le nitroforme et l'acide fulminique comme dérivant du formène en leur donnant pour constitution $CH(NO^2)^3$ et $CN.CH^2.NO^2$; il attribue à l'influence acidifiante bien connue du groupe NO^2 l'acidité de l'hydrogène lié au carbone ⁽²⁾. Cette ébauche d'une théorie semble cependant être restée inaperçue, et ce fut par des considérations d'un tout autre ordre que Geuther, d'une part, Frankland et Duppa, d'autre part, cherchèrent

(1) HALLER et HELD, *Synthèse de l'acide citrique* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXII, 1891). — WISLIGENUS, *Synthèse de l'acide malique* (*Lieb. Ann.*, t. CCXLVI, p. 317).

(2) KEKULÉ, *Lieb. Ann.*, t. 105, p. 283. — M. Nef a montré récemment que l'on doit attribuer à l'acide fulminique une formule différente $(C=NOH)^2$ (*Lieb. Ann.*, t. 280, 1894, p. 320).

à expliquer la formation de l'éther acétylacétique sodé qu'ils découvrirent séparément quelques années plus tard.

Geuther, cherchant à démontrer que l'acide acétique renferme 2 atomes d'hydrogène liés aux 2 atomes d'oxygène, fut amené à faire réagir le sodium sur l'éther acétique et obtint en effet l'éther acétylacétique sodé qu'il rattacha au type de l'acide acétique en liant le métal à 1 atome d'oxygène.

Frankland et Duppa (1) venaient de terminer une longue série de recherches sur les dérivés organométalliques obtenus dans l'action des iodures alcooliques sur l'amalgame de sodium en présence d'une très petite quantité d'éthers acétiques; ils admirèrent que ces éthers, indispensables à la réaction, intervenaient par la formation de deux dérivés analogues aux composés organométalliques $\text{CH}^2\text{Na}.\text{CO}^2\text{R}$ et $\text{CHNa}^2.\text{CO}^2\text{R}$.

J'ai cru intéressant de rappeler ces deux interprétations, toutes deux également erronées, et qui cependant ont servi de point de départ aux deux théories actuellement admises sur la constitution de cette classe de composés.

La théorie de l'hydrogène acide lié à un carbone fut réellement fondée par V. Meyer à la suite de ses beaux travaux sur les nitroéthanes de 1872 à 1874 (2). — Il ne restait qu'à rechercher s'il existe d'autres groupements que NO^2 capables d'apporter la même acidité. Wislicenus (3) en 1877 attribua l'acidité de l'éther acétylacétique à la présence des deux groupements $\text{CO}.\text{CH}^3$ et $\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$ liés au groupe CH^2 , et énonça que dans tout groupe CH^2 lié à deux carbonyles $\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}$ 1 atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal.

Conrad vérifia cette loi avec l'éther malonique et ses

(1) FRANKLAND et DUPPA, *C. R. Acad. Sc.*, t. LX, 1865, p. 853.

(2) V. MEYER, *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. V, p. 404; t. VI, p. 94; t. VII, p. 712.

(3) WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, t. 186, 1877, p. 187.

dérivés substitués, et les synthèses inspirées par cette théorie se multiplièrent avec rapidité à partir de cette époque. M. Haller, seul ou en collaboration avec M. Held, obtint de 1882 à 1885, les premiers acides méthiniques énergiques en substituant le groupe cyanogène CN à l'un des hydrogènes méthéniques de l'éther acétylacétique ou de l'éther malonique. Lœven, en 1884, mit en évidence le caractère négatif du groupe SO^2 . V. Meyer enfin, en 1887, classait le phényle C^6H^5 parmi les radicaux négatifs, et énonçait un vaste plan de recherches qui furent en grande partie exécutées l'année suivante par ses élèves. Il serait à peu près impossible aujourd'hui, tellement a été féconde cette théorie des radicaux négatifs, de dresser le tableau de tous les composés dont elle a permis la synthèse et prévu le caractère acide.

M. Haller a résumé en 1889 ⁽¹⁾ les principaux types auxquels ils se rattachent; plusieurs types nouveaux ont été découverts depuis cette époque, par exemple, les cyan-acétylacétones, les éthers β -aldéhydes, les éthers oxalyl-acétiques et acétylpyruviques, l'éther diazoacétique, etc., mais tous doivent leur acidité aux mêmes radicaux négatifs qu'avait mis en lumière M. Haller.

Parallèlement à cette théorie s'en développait une autre basée sur la première interprétation de Geuther, la liaison du métal à l'oxygène. L'interprétation de Geuther avait suivi l'évolution rapide de la théorie des types et conduisait en 1883 à attribuer à l'éther acétylacétique la formule



Geuther ⁽²⁾, appuie cette constitution sur l'existence d'un dérivé d'addition bibromé et la coloration avec FeCl^3 , réaction caractérisant, dit-il, un composé non saturé à fonction phénolique.

⁽¹⁾ HALLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI, 1889.

⁽²⁾ GEUTHER, *Lieb. Ann.*, t. 219, 1883. p. 121.

Cette théorie a été généralisée en ces dernières années avec des modifications diverses par MM. Claisen, Michael, Nef, Perkin, Brühl, v. Pechmann, etc. (1), s'appuyant sur des raisons tantôt d'ordre chimique, tantôt d'ordre physique.

J'aurai à exposer dans un chapitre spécial les arguments sur lesquels est fondée cette théorie nouvelle, et je montrerai qu'elle n'infirme nullement la théorie des radicaux négatifs, dont elle reste même tributaire.

Parmi les acides méthiniques que j'ai étudiés, ceux qui contiennent un radical CN satisfont seuls à la double condition d'être des acides énergiques et de présenter au contact de l'eau une stabilité suffisante : cette propriété m'a engagé à étudier plus particulièrement cette catégorie d'acides, et j'ai été amené à préparer quelques homologues de l'acétylcyanacétate de méthyle.

Après avoir décrit la préparation de ces nouveaux acides méthiniques, je diviserai ce travail en deux Parties.

Dans la première Partie je comparerai quelques propriétés des acides méthéniques et méthiniques, tout à fait indépendantes de la constitution, à celles des acides carboxylés depuis plus longtemps étudiés :

1° La basicité caractérisée par l'étude cryoscopique et l'étude électrolytique des sels de soude;

2° L'affinité caractérisée par la chaleur de formation des sels de sodium ou de cuivre et la conductibilité des acides en solution aqueuse.

Dans la seconde Partie j'étudierai quelques propriétés constitutives des acides méthéniques et méthiniques :

1° La cryoscopie des acides dans la benzine;

(1) Pour la bibliographie voir CLAISEN, *Lieb. Ann.*, t. 277, 1894, p. 162 — NEF, *Lieb. Ann.*, t. 266, 1891, p. 52. — BRÜL, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. L, 1894, p. 180.

2° La chaleur de formation à partir des éléments C, H, O, N.

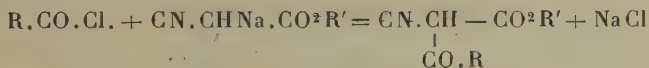
Les difficultés que présentent la préparation et la purification des acides méthiniques, généralement peu stables, ne m'a permis d'avancer que très lentement dans cette étude et m'a obligé à en restreindre les limites plus que je ne l'aurais désiré. Mes recherches n'ont porté que sur des acides monobasiques qui ne renferment pas d'autres groupements acides que CN, CO²R et COR.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

NOUVEAUX ÉTHERS ACYLCYANACÉTIQUES.

Ces éthers ont été préparés suivant la méthode de M. Haller par l'action d'un chlorure acide sur un éther cyanacétique sodé



MM. Haller et Held avaient obtenu déjà les acétylcyanacétates de méthyle et d'éthyle. M. Haller avait étudié les propionyl, *n*-butyryl, isobutyrylcyanacétates d'éthyle, ainsi que plusieurs dérivés à radicaux acides aromatiques. Enfin, M. Klobb a préparé récemment les valérylcyanacétates de méthyle et d'éthyle.

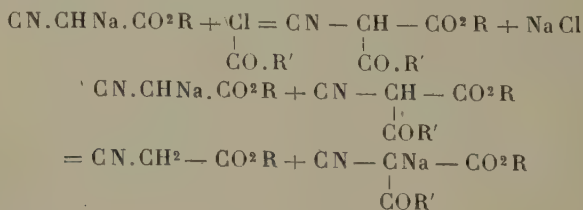
La facilité avec laquelle on obtient les dérivés méthylés à l'état solide, par suite dans un plus grand état de pureté, m'a engagé à préparer le propionyl, le *n*-butyryl et l'iso-

butyrylcyanacétate de méthyle; j'ai préparé également leurs isomères qui résultent de l'homologie dans le radical éther : les acétylcyanacétates de *n*-propyle, d'isobutyle et d'amyle (de fermentation).

Dans le but de simplifier la purification de ces corps en les transformant immédiatement en un sel insoluble, j'ai modifié comme il suit le mode opératoire :

Dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, on dissout, par petites portions, 1 atome de sodium dans 2 ou 3 molécules de l'alcool anhydre, correspondant au cyanacétate que l'on doit faire réagir.

Quand le sodium est entièrement dissous, en chauffant légèrement s'il est nécessaire, on ajoute 1 molécule de cyanacétate; on dilue d'un peu d'éther anhydre s'il s'est formé une bouillie trop épaisse, et l'on introduit peu à peu, en refroidissant constamment, 0,5 molécule de chlorure acide étendu de trois ou quatre fois son volume d'éther anhydre. La réaction ne se produit, en effet, qu'entre 1 molécule de cyanacétate sodé et 0,5 molécule de chlorure acide, ainsi que l'a indiqué M. Haller ⁽¹⁾, par suite de l'action secondaire de l'acylcyanacétate (composé fortement acide) sur l'éther cyanacétique sodé



Le produit final de la réaction est, en effet, à peu près neutre si l'opération a été bien conduite.

Après avoir laissé digérer au bain-marie, pendant quelques heures, on dissout dans une petite quantité

(1) HALLER et HELD, *C. R. Acad. Sc.*, t. CV, 1887, p. 115.

d'eau, on acidule avec de l'acide acétique et l'on ajoute une solution saturée et bouillie d'acétate neutre de cuivre, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On agite à plusieurs reprises et l'on essore. Le précipité, lavé à l'eau, puis à l'éther ou à la benzine, constitue le sel cuivrique de l'éther acylcyanacétique.

Pour mettre l'acylcyanacétate en liberté, il suffit de dissoudre le sel cuivrique dans une solution d'acide sulfurique à 30 pour 100, d'épuiser à l'éther, sécher la solution éthérée sur du chlorure de calcium et enfin distiller l'éther.

Le produit brut ainsi obtenu ne contient qu'une très petite quantité d'acide acétique et des traces de sel ferrique qui lui donnent une légère coloration brune.

La distillation dans le vide fournit immédiatement un produit très pur avec un rendement de 75 à 85 pour 100.

Les acylcyanacétates que j'ai préparés jouissent des mêmes propriétés chimiques que leurs homologues inférieurs. Ce sont des composés fortement acides, décomposant les carbonates. Ils donnent en présence d'une trace de sel ferrique une coloration d'un rouge intense, soluble dans l'éther; ils attaquent le zinc, le cuivre, l'aluminium au même titre que l'acide acétique, c'est-à-dire au bout de quelques jours au contact de l'air.

Les solutions aqueuses de sulfate de cuivre, d'azotate d'argent, d'acétate de zinc, donnent des précipités.

Les sels de soude des éthers acylcyanacétiques cristallisent difficilement par évaporation dans le vide de leurs solutions hydroalcooliques; ils fournissent des hydrates qui cristallisent au contraire très bien par évaporation au bain-marie des solutions aqueuses : ces hydrates perdent leur eau dans le vide, très lentement à la température ordinaire, en quelques heures à 100°, et laissent des sels anhydres très hygrométriques.

Les sels de cuivre sont insolubles dans l'eau et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool méthylique, ou l'alcool

éthylque à chaud. Le cuivre y a été dosé à l'état d'oxyde en calcinant les sels dans un creuset de porcelaine au sein d'une atmosphère d'oxygène. Cette méthode très commode et très rapide donne des résultats d'une précision remarquable.

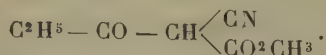
J'ai essayé d'éviter la présence de l'alcool, qui réagit inutilement sur une partie du chlorure acide, et aussi la réaction secondaire de l'éther acylcyanacétique sur l'éther cyanacétique sodé.

J'ai formé le cyanacétate sodé au sein de l'éther, suivant la méthode qu'avait employée M. Henry, dans la synthèse des alcoylcyanacétates et j'ai versé la bouillie obtenue dans la quantité équivalente de chlorure acide étendu d'éther anhydre. Le rendement en éther acylcyanacétique a été extrêmement faible, mais j'ai obtenu des corps nouveaux les *acylbicyanacétates* ⁽¹⁾ dont l'étude chimique ne peut entrer dans le cadre de ce travail.

Ces corps donnent en présence des alcalis une coloration jaune, et j'ai reconnu qu'ils se formaient toujours, quoiqu'en quantité minime, dans la préparation des acylcyanacétates par la méthode de M. Haller.

ACYLCYANACÉTATES DE MÉTHYLE, HOMOLOGUES DE L'ACÉTYLCYANACÉTATE DE MÉTHYLE.

I. — Propionylcyanacétate de méthyle



Méthylnitrile-2-pentanone-3-oate de méthyle

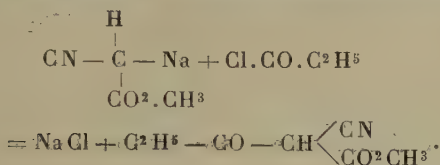
Cet acide s'obtient suivant la méthode qui vient d'être indiquée par l'action du chlorure de propionyle sur le

⁽¹⁾ GUINCHANT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXII, 1896; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XV, 1896, p. 767.

cyanacétate de méthyle sodé. Si l'on admet pour le cyanacétate de méthyle sodé la formule



la réaction principale peut s'exprimer par la formule



Le liquide qui reste après évaporation de l'éther se prend en masse dans le rectificateur (le produit brut ainsi obtenu est déjà pur à l'analyse). On achève la purification par cristallisation dans l'éther de pétrole ou par distillation dans le vide.

Analyses. — I. 0^g,4173 de substance ont donné 0^g,03842 d'azote (méthode Dumas).

II. 0^g,4085 de substance ont donné 0^g,8084 de CO² et 0^g,2198 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	9,2	9,0
C pour »	54,11	54,19
H pour »	5,97	5,81

Propriétés physiques. — Le propionylcyanacétate de méthyle cristallisé dans l'éther de pétrole se présente en longues aiguilles soyeuses. Il fond à 38° et distille sous une pression de 42^{mm} à une température fixe de 136° (corrigée de la colonne extérieure). Il est très peu soluble dans l'eau, déliquescent dans les vapeurs d'éther ou de chloroforme.

SEL DE SODIUM.

Une solution de propionylcyanacétate de méthyle dans l'alcool méthylique a été additionnée d'une solution

aqueuse concentrée de soude pure (exempte de potasse) jusqu'à virage à la phénolphtaléine.

La liqueur décolorée par un petit excès de propionylcyanacétate a été abandonnée dans le vide sous une cloche à acide sulfurique; il s'est déposé dans le cristalliseur une masse compacte adhérente au verre; je l'ai broyée, lavée à l'éther et dissoute dans l'eau chaude; la solution aqueuse concentrée au bain-marie a fourni une masse de cristaux en fines aiguilles enchevêtrées qui constituent un hydrate à 1 molécule d'eau du propionylcyanacétate de méthyle sodé; cet hydrate a été desséché à la température de l'eau bouillante dans un creuset en platine placé au fond d'un large tube où l'on faisait alternativement le vide et des rentrées d'air sec; il a perdu toute son eau et donné le sel anhydre.

Analyses. — I. 0^g,3490 d'hydrate ont perdu 0^g,0336 d'eau.

II, 0^g,3154 de sel anhydre ont donné 0^g,1249 de sulfate de soude.

	Trouvé.	Calculé.
I. H ² O pour 100....	9,6	9,2 (hydrate H ² O)
II. Na » 	13,03	12,99 (sel anhydre)

Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; la moindre trace de sel ferrique le colore en rouge et les solutions doivent toujours être filtrées sur du papier lavé aux acides. La solution aqueuse est très stable, même en présence d'un excès de carbonate de soude.

SEL DE CUIVRE.

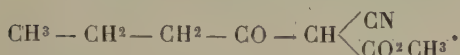
Le sel de cuivre s'obtient à l'état pur soit par double décomposition entre le sel de soude et un sel de cuivre, soit en agitant une solution de propionylcyanacétate de méthyle dans l'éther avec une solution d'acétate de cuivre ou même de sulfate de cuivre. Le précipité lavé à l'eau est une poudre verte amorphe insoluble dans l'eau, légèrement

soluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool à chaud; il se dépose avec ce dernier dissolvant en belles paillettes vert bleûâtre.

Analyse. — 0^g,4600 de sel cristallisé ont donné 0^g,0979 d'oxyde de cuivre.

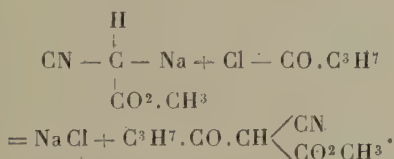
	Trouvé.	Calculé.
Cu pour 100.....	16,99	17,07

II. — Butyrylcyanacétate de méthyle —



Méthylnitrile-2-hexanone-3-oate de méthyle.

J'ai obtenu cet éther par l'action du chlorure de butyryle sur le cyanacétate de méthyle sodé :



Les solutions éthérées, après contact avec du chlorure de calcium et évaporation de l'éther, ont laissé un liquide qui a été distillé dans le vide; il passait à 148° sous une pression de 38^{mm}; le produit d'une autre préparation a distillé à 135°,3 sous une pression de 25^{mm}; le liquide distillé se prend rapidement en masse lorsqu'on le refroidit dans un mélange de glace et de sel marin; les cristaux ont été essorés un jour d'hiver à une température de — 11°; un thermomètre, plongé au milieu des cristaux en fusion dans un tube à essai, s'est maintenu entre 0° et 1° pendant la durée de la fusion.

Analyses. — I. 0^g,4808 de substance ont donné 0^g,041153 d'azote.

II. 0^g,5380 de substance ont donné 1^g,1228 de CO² et 0^g,3203 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	8,56	8,28
C pour »	56,72	56,80
H pour »	6,61	6,51

SEL DE SODIUM.

Une solution aqueuse de carbonate de soude pur a été additionnée d'une solution de butyrylcyanacétate de méthyle dans l'alcool méthylique jusqu'à persistance de la réaction acide après le départ complet de l'acide carbonique; la dissolution a été évaporée à siccité dans le vide et le résidu broyé, lavé à l'éther, a été soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau pure comme pour le sel précédent.

Les cristaux se présentent également en fines aiguilles soyeuses contenant 2 molécules d'eau de cristallisation. Abandonnés dans le vide sec pendant 1 mois vers 15°, pendant 4 heures à 100°, ils donnent le sel anhydre.

Analyses. — I. 0^g,6013 d'hydrate ont perdu 0^g,0938 de H²O.

II. 0^g,2387 de sel anhydre ont donné 0^g,0902 de sulfate de soude.

	Trouvé.	Calculé.
I. H ² O pour 100....	15,6	15,8 (hydrate 2 H ² O)
II. Na »	12,26	12,05 (sel anhydre)

Ce sel est très soluble dans l'eau, il fournit les mêmes réactions que le sel de soude précédent.

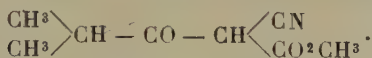
SEL DE CUIVRE.

Il s'obtient en précipitant un sel de cuivre par le butyrylcyanacétate de méthyle ou par son sel de soude. Il est un peu soluble dans l'éther qui l'abandonne par évaporation lente en beaux cristaux vert foncé; on l'obtient facilement cristallisé de la dissolution dans l'alcool.

Analyse. — 0^g,5161 de sel cristallisé ont donné 0^g,1025 d'oxyde de cuivre. On en déduit :

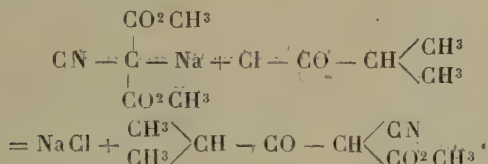
	Trouvé.	Théorie.
Cu pour 100.....	15,86	15,87

III. — Isobutyrylcyanacétate de méthyle



Méthyl-nitrile-2-méthyl-4-pentanone-3-oate de méthyle.

Cet éther a été préparé suivant le procédé que j'ai décrit, par l'action du chlorure d'isobutyryle sur le cyanacétate de méthyle sodé :



L'isobutyrylcyanacétate de méthyle mis en liberté de son sel de cuivre par l'acide sulfurique a été extrait par l'éther, desséché sur le chlorure de calcium et débarrassé du dissolvant par distillation au bain-marie; le liquide restant a déposé par refroidissement des tables d'apparence clinorhombique qui se sont développées avec une grande rapidité et bientôt la masse entière était solidifiée. Ce produit a été comprimé entre des doubles de papier buvard, puis soumis à la distillation dans le vide. Le point d'ébullition s'est maintenu entre 130°-140° sous une pression de 48^{mm}. Le liquide distillé s'est pris en masse par refroidissement.

Analyses. — 0^g,4131 de substance ont donné 0^g,035547 d'azote.
0^g,3077 de substance ont donné 0^g,6421 de CO² et 0^g,1829 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	8,6	8,3
C » 	56,90	56,80
H » 	6,60	6,51

Propriétés physiques. — L'isobutyrylcyanacétate de méthyle s'obtient facilement cristallisé par évaporation de ses dissolutions dans l'éther de pétrole ou la benzine.

Il fond à 36° - 37° et distille à 139° - 140° sous une pression de 48^{mm} . Il est très peu soluble dans l'eau et, comme tous ses homologues, déliquescent dans les vapeurs d'éther.

SEL DE SODIUM.

Je l'ai préparé comme le propionylcyanacétate de méthyle sodé en saturant par la soude l'isobutyrylcyanacétate de méthyle dissous dans l'alcool méthylique.

La solution évaporée dans le vide fournit à 20° l'hydrate $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{NaO}^3\text{N} + \text{H}^2\text{O}$ qui perd sa molécule d'eau à 100° .

Analyses. — I. $0^{\text{g}}, 2706$ d'hydrate ont perdu à 100° dans le vide $0^{\text{g}}, 0232$ de H^2O et ont fourni $0^{\text{g}}, 0926$ de Na^2SO^4 .

II. $0^{\text{g}}, 2402$ de sel anhydre ont fourni $0^{\text{g}}, 0885$ de Na^2SO^4 .

On en déduit :

	Trouvé.	Calculé.
I. { H^2O pour 100	8,5	8,6 (hydrate H^2O)
{ Na » 	11,1	11,0 id.
II. Na pour 100	11,94	12,05 (sel anhydre)

Le sel anhydre s'hydrate avec une grande rapidité quand il est exposé à l'air et subit en même temps un commencement de déliquescence qui le rend gluant.

SEL DE CUIVRE.

Il s'obtient comme les sels de cuivre précédents par double décomposition ou par déplacement direct. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, plus soluble dans le chloroforme. On l'obtient facilement cristallisé en paillettes vert clair par refroidissement lent de sa solution alcoolique.

Analyse. — $0^{\text{g}}, 6027$ de sel cristallin ont donné $0^{\text{g}}, 1196$ de Cu O .

	Trouvé.	Théorie.
Cu pour 100	15,84	15,87

ACÉTYLCYANACÉTATES D'ALCOYLE,
HOMOLOGUES DE L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

Les cyanacétates de propyle, d'isobutyle et d'amyle nécessaires à ces synthèses auraient vraisemblablement pu s'obtenir en appliquant la méthode de substitution des radicaux alcooliques découverte par MM. Friedel et Crafts et conseillée par M. Peters ⁽¹⁾ pour la préparation similaire des homologues de l'éther acétylacétique.

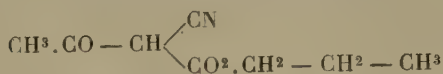
La Société anonyme de Produits chimiques de Fontaines-sur-Saône a bien voulu préparer ces homologues du cyanacétate d'éthyle et a simplement mis à profit l'éthérification directe de l'acide cyanacétique par l'alcool correspondant en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Je donnerai plus loin (p. 77) les points d'ébullition et les analyses de ces nouveaux éthers.

Dans la préparation de ces homologues je n'ai pas formé séparément l'alcoolate sodé; j'ai trouvé préférable, au point de vue du rendement, de préparer directement le cyanacétate sodé en dissolvant 1 atome de sodium dans 1 molécule de cyanacétate alcoolique dilué de l'alcool correspondant.

Le reste de l'opération était conduit comme dans le cas des éthers précédents. Il est à remarquer qu'avec l'alcool isobutylique, et surtout avec l'alcool amylique à peu près insoluble, la presque totalité de l'acétylcyanacétate sodé qui s'est formé se trouve dans la couche huileuse surnageante, et non pas dans la solution aqueuse. On précipite tout l'éther méthinique en agitant avec une solution d'acétate de cuivre.

(¹) PETERS, *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. XX, 2, 1887, p. 3323.

IV. — Acétylcyanacétate de propyle (n).



(Méthylnitrile-2-butanone-3-oate de propyle).

Cet éther a été obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanacétate de propyle, sodé en présence de l'alcool propylique.

L'acide brut, provenant de la décomposition du sel de cuivre par l'acide sulfurique, s'est solidifié après évaporation de l'éther; la masse cristalline a été essorée, distillée dans le vide et soumise à une nouvelle cristallisation par fusion.

Analyses. — I. 0^g,4071 ont fourni 0^g,03433 d'azote.

II. 0^g,4694 ont fourni 0^g,9778 de CO₂ et 0^g,2824 de H₂O.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	8,43	8,28
C » 	56,80	56,80
H » 	6,68	6,51

Propriétés physiques. — L'acétylcyanacétate de propyle fond à 35°-36°; ce point de fusion est voisin de celui de son isomère l'isobutyrylcyanacétate de méthyle (36°-37°); cependant, malgré l'analogie de constitution chimique de ces deux corps, il ne semble pas y avoir isomorphisme entre eux, car je me suis assuré que l'un d'eux maintenu en surfusion dans un tube fin ne cristallise pas quand il est amorcé avec un cristal de son isomère.

L'acétylcyanacétate de propyle distille sans décomposition à 133° sous une pression de 25^{mm}.

On peut l'obtenir cristallisé en fines aiguilles par dissolution dans l'éther de pétrole.

SEL DE SODIUM.

Ce sel a été obtenu en ajoutant une solution aqueuse de soude pure à une solution d'acétylcyanacétate de propyle dans l'alcool éthylique de façon à conserver à la liqueur une faible réaction acide.

La masse cristallisée résultant de l'évaporation dans le vide a été lavée à l'éther et dissoute à chaud dans une petite quantité d'eau: la solution filtrée a laissé déposer par refroidissement l'acétylcyanacétate de propyle sodé cristallisé, sous le même aspect que les précédents, avec 2 molécules d'eau. Le sel séché à 100° dans le vide devient anhydre.

Analyses. — I. $0^{\text{g}},4184$ d'hydrate ont perdu $0^{\text{g}},0721$ de H^2O .

II. $0^{\text{g}},3463$ de sel anhydre ont donné $0^{\text{g}},1286$ de sulfate de soude.

	Trouvé.	Calculé.
H^2O pour 100 dans l'hydrate.....	16,2	15,8 ($2\text{H}^2\text{O}$)
Na pour 100 dans le sel anhydre..	12,03	12,05

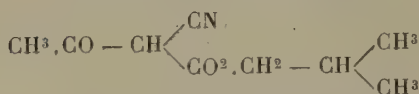
SEL DE CUIVRE.

Le sel de cuivre s'obtient sous la forme d'un précipité amorphe vert en ajoutant à une solution aqueuse de sulfate ou d'acétate de cuivre une solution d'acétylcyanacétate de propyle sodé, ou une solution de l'acide même dans l'éther ordinaire. Il s'obtient cristallisé en paillettes vert bleu par refroidissement de sa solution alcoolique.

Analyse. — $0^{\text{g}},4189$ de sel cristallisé ont donné $0^{\text{g}},0835$ de Cu O .

	Trouvé.	Théorie.
Cu pour 100.....	15,91	15,87

V. — Acétylcyanacétate d'isobutyle



(Méthylnitrile-2-butanone-3-oate de méthyle-2-propyle).

Il se prépare en versant une demi-molécule de chlorure d'acétyle, dilué avec de l'éther anhydre, dans un mélange de cyanacétate d'isobutyle sodé et d'alcool isobutylique anhydre, rectifié sur le sodium.

L'éther mis en liberté de son sel de cuivre a distillé à 142° sous une pression de 32^{mm}; il ne s'est pas congelé dans un mélange de glace et de sel marin.

Analyses. — I. 0^g,5442 ont donné 0^g,043248 d'azote.

II. 0^g,4277 ont donné 0^g,9214 de CO² et 0^g,2787 de H²O.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	7,84	7,65
C » 	58,8	59,02
H » 	7,23	7,10

Cet éther est extrêmement peu soluble dans l'eau.

SEL DE SODIUM.

L'acétylcyanacétate d'isobutyle sodé a été préparé comme le précédent par saturation directe de l'acide en solution alcoolique; il a été lavé à l'éther et soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Les cristaux, constitués toujours par de fines aiguilles feutrées, retiennent 4 molécules d'eau quand ils sont simplement séchés à l'air libre; exposés dans le vide ils perdent assez rapidement à 20° 2 molécules d'eau, et à 100° donnent le sel anhydre.

Analyses. — I. 0^g,6055 d'hydrate séché à l'air ont perdu à 100° 0^g,1586 de H²O.

II. 0^g,2712 d'hydrate séché 2 jours dans le vide ont perdu, à 100°, 0^g,0410 de H²O.

III. 0^g,2302 de sel anhydre ont donné 0^g,0791 de sulfate de soude.

	Trouvé.	Calculé.
I. H ² O pour 100.....	26,2	26,9 (4 H ² O)
II. H ² O » 	15,1	14,9 (2 H ² O)
III. Na » 	11,2	11,2 (sel anh.)

Les hydrates fondent facilement dans leur eau de cristallisation et se boursoufflent; le sel anhydre devient rapidement pâteux au contact de l'air. L'acétylcyanacétate d'isobutyle sodé n'est pas très soluble dans l'eau (*voir* Cryoscopie, p. 91), 100^g d'eau à 0° dissolvent environ 7^g de sel compté anhydre.

SEL DE CUIVRE.

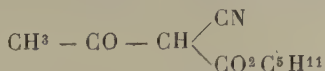
Il a été préparé pur en dissolvant dans l'alcool chaud le sel de cuivre brut qui avait servi d'intermédiaire dans la préparation de l'acétylcyanacétate d'isobutyle.

Analyse. — 0^g,3427 ont donné 0^g,0639 d'oxyde de Cu O.

	Trouvé.	Théorie.
Cu pour 100.....	14,88	14,83

Le sel ainsi obtenu par cristallisation dans l'alcool se présente en lamelles vert bleuâtre; il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans le chloroforme, surtout à chaud.

VI. — Acétylcyanacétate d'amyle (de fermentation)



(Méthylnitrile-2-butanone-3-oate d'amyle).

Il a été préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanacétate d'amyle sodé dans l'alcool amylique de fermentation.

Le sel de soude obtenu dans cette préparation reste en majeure partie dissous dans la couche huileuse d'alcool amylique et de cyanacétate qui surnage, et il est impossible de l'extraire par des lavages avec des solutions alcalines aqueuses. La couche surnageante doit être étendue de 4 à 5 fois son volume d'éther et agitée à plusieurs reprises avec une solution d'acétate de cuivre. Le sel de cuivre obtenu dans ces conditions est alors souillé de matières brunes dont on le débarrasse assez bien par des lavages à l'éther et à l'alcool méthylique où il est très peu soluble à froid; l'acétylcyanacétate d'amyle a été mis en liberté par l'acide sulfurique, extrait à l'éther et transformé une seconde fois en sel de cuivre en agitant la solution éthérée avec une solution d'acétate de cuivre.

L'acétylcyanacétate d'amyle provenant du sel de cuivre ainsi purifié distille à 168° sous une pression de 46^{mm} , à 167° sous une pression de 44^{mm} ; il ne s'est pas congelé dans un mélange de glace et de sel marin.

Analyses. — I. $0^{\text{g}},5439$ ont donné $0^{\text{g}},040112$ d'azote.

II. $0^{\text{g}},4349$ ont donné $0^{\text{g}},9687$ de CO_2 et $0^{\text{g}},3033$ de H_2O .

	Trouvé.	Théorie.
N pour 100.....	7,3	7,1
C " 	60,74	60,91
H " 	7,74	7,61

L'acétylcyanacétate d'amyle obtenu dans cette préparation est très vraisemblablement un mélange des 3 éthers correspondant aux 3 alcools amyliques (2 actifs \pm et 1 inactif) qui constituent l'alcool de fermentation.

J'ai mesuré son pouvoir rotatoire en solution benzénique : $1^{\text{g}},8734$ d'éther ont été dissous dans la benzine de façon à donner un volume total de 20^{cm^3} ; la densité de cette solution était $0^{\text{g}},9001$ à 12° .

La rotation observée dans un tube de 20^{cm} pour la lumière du sodium a été de $0^{\circ}29'$: on en déduit

$$[\alpha]_{\text{D}}^{12^{\circ}} = + 2^{\circ},51.$$

On remarque que l'acétylcyanacétate d'amylo dévie à droite le plan de polarisation, tandis que l'alcool amylique de fermentation dévie à gauche. Cette transformation ne peut recevoir une interprétation immédiate, car le changement de signe dépend à la fois des radicaux introduits dans la molécule et de la rapidité avec laquelle ont été attaqués les 3 alcools amyliques. On sait que l'alcool de fermentation éthérifié par l'acide chlorhydrique ou chauffé avec du sodium perd son pouvoir rotatoire gauche; ces deux réactions ont été effectuées pour former le cyanacétate d'amylo, puis l'acétylcyanacétate d'amylo, et il serait intéressant de rechercher quel est le signe de la rotation de l'alcool obtenu par saponification du cyanacétate.

SEL DE SODIUM.

Je l'ai préparé en saturant une solution alcoolique d'acétylcyanacétate d'amylo par une solution aqueuse de soude. Il est indispensable d'obtenir une liqueur exactement neutre, car on ne peut plus enlever à l'éther un léger excès d'acide : en présence d'éther ou de benzine desséchés sur du sodium, le sel s'agglomère immédiatement et forme une sorte de mastic. La solution hydroalcoolique évaporée dans le vide est restée longtemps visqueuse sans déposer de cristaux; il s'est formé, au bout d'un mois, un dépôt solide cristallin qui a été essoré; quant à la partie visqueuse elle s'est prise, au bout de plusieurs mois, en une masse amorphe transparente.

Analyse. — 0^g,3281 de sel séché à 100° dans le vide ont donné 0^g,1023 de Na²SO⁴.

	Trouvé.	Théorie.
Na pour 100.....	10,1	10,5

Le sel anhydre est très hygrométrique; exposé à l'air il devient immédiatement gluant et bientôt se liquéfie.

SEL DE CUIVRE.

Le sel de cuivre se précipite en belles paillettes vertes nacrées, lorsqu'on mélange des dissolutions d'acétylcyanacétate d'amyle sodé et de sulfate de cuivre légèrement acide.

Analyse. — 0^g,4578 ont donné 0^g,0795 de Cu O.

	Trouvé.	Théorie.
Cu pour 100.....	13,86	13,92

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans le bromure d'éthylène et l'acétone, très soluble dans le chloroforme. Les alcools, la benzine, la nitrobenzine le dissolvent à chaud et le laissent déposer par refroidissement en lamelles d'un bleu vert.

La façon dont varient les points de fusion dans la série des acylcyanacétates est assez remarquable.

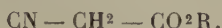
En comparant seulement les homologues normaux, on voit que les points de fusion des acylcyanacétates de méthyle vont en décroissant pour les trois premiers termes lorsqu'on passe d'un composé à son homologue supérieur :

Acétyl.....	46 ^o ,5
Propionyl.....	38
<i>n</i> -Butyryl.....	0

Ce fait est assez général dans les dérivés cyanés.

Les acétylcyanacétates alcooliques au contraire offrent une anomalie : le point de fusion du dérivé éthylé, 26°, est inférieur à celui du dérivé méthylé, 46°,5; mais la température de fusion remonte pour le dérivé propylé, 35°,5, tout en restant inférieure à celle du dérivé méthylé.

HOMOLOGUE DE L'ÉTHER CYANACÉTIQUE



J'ai déjà mentionné que ces éthers avaient été préparés par la Société anonyme de Produits chimiques de Fontaines-sur-Saône en étherifiant directement l'acide cyanacétique. Comme ils n'avaient pas encore été décrits, au moment où j'ai effectué mes recherches, j'indiquerai ici leurs propriétés physiques et les analyses que j'en ai faites après rectification (¹).

Ce sont des liquides inscristallisables, à odeur de fruits et qui se conservent sans brunir quand ils ont été rectifiés dans le vide.

VII. — Cyanacétate de propyle.

Il distille à 123° sous une pression de 31^{mm}; à 116° sous une pression de 21^{mm}, M. Favrel indique 136°-137° sous 40^{mm}.

Analyses. — I. 0^g,3359 ont donné 0^g,037453 d'azote.

II. 0^g,4600 ont donné 0^g,9566 de CO² et 0^g,3022 de H²O.

	Trouvé.	Théorie.
N pour 100.....	11,16	11,02
C » 	56,71	56,69
H » 	7,3	7,1

VIII. — Cyanacétate d'isobutyle.

Cet éther distille à 128° sous une pression de 30^{mm}; à 123° sous une pression de 22^{mm}. M. Favrel donne 142° sous une pression de 50^{mm}.

(¹) M. Favrel a publié récemment ces mêmes constantes (*Thèse de Pharmacie de la Faculté de Bordeaux*, 1896, p. 9).

Analyses. — I. 0^g,4188 ont donné 0^g,042307 d'azote.
 II. 0^g,6044 ont donné 1^g,3163 de CO² et 0^g,4310 de H²O.

	Trouvé.	Théorie.
N pour 100.....	10,10	9,93
C » 	59,4	59,5
H » 	7,92	7,80

IX. — Cyanacétate d'amyle.

Cet éther distille à 147° sous une pression de 35^{mm} ou à 133° sous une pression de 20^{mm}. M. Favrel a donné comme point d'ébullition 150°-151° sous une pression de 45^{mm}.

Analyses. — I. 0^g,4913 ont donné 0^g,045312 d'azote.
 II. 0^g,5545 ont donné 1^g,2567 de CO² et 0^g,4187 de H²O.

	Trouvé.	Théorie.
N pour 100.....	9,22	9,03
C » 	61,80	61,93
H » 	8,39	8,38

Cet éther a pour densité 0,987 à 15°.

Quoique préparé avec l'alcool amylique gauche de fermentation, il possède un pouvoir rotatoire droit, d'ailleurs assez faible; la rotation observée dans un tube de 10^{cm} était 1° 18', on en déduit

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = + 1^{\circ},32.$$

L'éthérification par l'acide cyanacétique a donc changé le signe du pouvoir rotatoire tandis que l'éthérification par l'acide chlorhydrique ne porte d'abord, comme l'a montré M. Lebel, que sur l'alcool inactif.

CHAPITRE II.

Je vais indiquer brièvement dans ce Chapitre les méthodes que j'ai employées pour préparer un certain

nombre de corps antérieurement décrits par différents auteurs et nécessaires aux déterminations physiques qui suivront.

X. — Acétylmalonaté d'éthyle.

Il a été préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther malonique monosodé conformément aux indications de Michael (¹). Le liquide obtenu a été distillé trois fois dans le vide et passait finalement à 125° (bain d'huile) sous une pression de 20^{mm}.

Nef et Michael ont indiqué 120° sous 17^{mm}.

XI. — Diacétylacétate d'éthyle.

L'éther préparé suivant la méthode de James par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther acétylacétique sodé a été transformé en sel de cuivre au moyen d'une solution d'acétate de cuivre. Ce procédé rapide de purification a été déjà employé par M. Claisen (²). L'éther diacétylacétique mis en liberté de son sel de cuivre avec les précautions habituelles a été distillé dans le vide, il passait à 113°-114° sous une pression de 27^{mm}.

Les éthers acylocyanacétiques suivants ont été préparés en me conformant exactement au procédé décrit par MM. Haller et Held, basé sur la décomposition des cyanacétates sodés en solution alcoolique par les chlorures d'acides. La purification a été rendue très rapide par la transformation en sel de cuivre; le produit brut de la préparation était dissous dans l'éther et agité avec une solution saturée d'acétate de cuivre; le sel de cuivre ainsi obtenu était essoré, lavé à l'eau et à l'alcool puis décom-

(¹) MICHAEL, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXVII, 1888, p. 473; *Amer. chem. Journ.*, t. XIV, 1892, p. 495.

(²) CLAISEN, *Lieb. Annal.*, t. 277, 1894, p. 171.

posé par l'acide sulfurique à 30 pour 100. L'acide cyanométhinique mis en liberté était enfin extrait à l'éther, séché sur le chlorure de calcium et débarrassé du dissolvant par distillation au bain-marie.

Une seule cristallisation dans l'éther de pétrole, ou une distillation dans le vide donnait immédiatement un produit très pur.

XII. — Acétylcyanacétate de méthyle.

Cet éther a été distillé à 130° sous une pression de 40^{mm}. Les cristaux fondaient à 46°-47° : MM. Haller et Held (1) ont indiqué 46°, 5,

XIII. — Acétylcyanacétate d'éthyle.

L'éther que j'ai préparé distillait à 130°-132° sous une pression de 35^{mm} et fondait à 26°. MM. Haller et Held (2) avaient trouvé pour point d'ébullition 119° sous 15^{mm} à 20^{mm} et pour point de fusion 26°.

XIV. — Benzoylcyanacétate de méthyle.

Il a été préparé et isolé de son sel de cuivre en suivant la même méthode; pour purifier le produit brut, je l'ai fait cristalliser deux fois dans l'éther ordinaire.

Le point de fusion était 74° comme l'a indiqué M. Barthe (3).

XV. — Valérylcyanacétate de méthyle.

M. Klobb a eu l'obligeance de mettre à ma disposition un échantillon de ce produit assez difficile à obtenir

(1) HALLER et HELD, *Bull. Soc. chim.*, 1^{re} série, t. XLIX, 1888, p. 243.

(2) HALLER et HELD, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCV, 1882, p. 111.

(3) BARTHE, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVI, 1888, p. 1416.

pur (1); je l'ai fait cristalliser deux fois dans l'éther de pétrole, puis fondre dans le vide à la température de volatilisation de cet éther (50° à 60°). La masse cristalline obtenue par refroidissement fondait à 42°. M. Klobb donne 41°-42°.

XVI. — Benzoylcyanacétate d'éthyle.

J'ai étudié seulement, pour les mesures cryoscopiques, le sel de soude de cet éther tel qu'il m'avait été donné par M. Haller.

Je dois également à la générosité de M. Haller d'avoir pu comprendre dans mon étude l'éther cyanomalonique et l'éther dicyanacétique, produits extrêmement rares et qui cependant offrent un grand intérêt par l'énergie de leur acidité.

XVII. — Dicyanacétate d'éthyle.

On sait que cet éther n'est pas stable à l'état libre (2); je n'ai pu employer que son sel de soude : j'ai séché à 100° dans le vide le produit mis à ma disposition par M. Haller.

XVIII. — Éthers cyanomaloniques.

Les cyanomalonates de méthyle et d'éthyle sodés tels que me les avait donnés M. Haller ont servi aux déterminations cryoscopiques et électrolytiques.

J'ai isolé le cyanomalonate d'éthyle de son sel de sodium suivant la méthode ordinaire (3).

Titrage. — 1^g,759 de cet éther dissous dans l'eau ont

(1) KLOBB, *Thèse de doctorat de la Faculté de Paris*, 1896, p. 13.

(2) HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXI, 1890, p. 53.

(3) HALLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI.

été neutralisés à la phénolphtaléine dans 19^{cm^3} , 1 de soude $\frac{1}{2}$ normale. Théorie 19,01.

DÉRIVÉS MÉTHÉNIQUES.

XIX. — Cyanacétate de méthyle.

Le produit fourni par la Société anonyme de Fontaines-sur-Saône a été distillé deux fois sous pression réduite :

1° à 111° sous une pression de 32^{mm} .

2° à 115° sous une pression de 36^{mm} .

Dosage d'azote. — $0^{\text{g}}, 3227$ ont donné $0^{\text{g}}, 045778$ d'azote.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	14,18	14,14

XX. — Cyanacétate d'éthyle.

Cet éther a été fourni par la Société anonyme de Fontaines-sur-Saône et distillé une première fois à $117^{\circ}, 5$ sous une pression de 34^{mm} ; une seconde fois à 122° sous une pression de 42^{mm} .

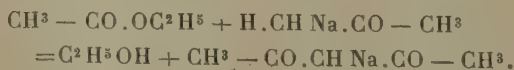
Dosage d'azote. — $0^{\text{g}}, 3170$ ont donné $0^{\text{g}}, 038774$ d'azote.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	12,23	12,39

XXI. — Acétylacétone.

J'ai préparé l'acétylacétone suivant la méthode de Claisen en condensant l'acétone avec l'acétate d'éthyle en présence du sodium.

La réaction peut se représenter par la formule



Le mélange d'acétate d'éthyle et d'acétone anhydre a été versé par fractions sur le sodium en fil, noyé sous une couche d'éther anhydre, et pour le reste la préparation a été conduite suivant les dernières indications de de M. Claisen (¹). Le produit obtenu a distillé à 139° sous la pression atmosphérique de 748^{mm}.

M. Combes a donné, comme point d'ébullition, 137° sous 760^{mm}; M. Claisen, 139° sous 746^{mm}; M. Brühl, 138° sous 755^{mm}.

XXII. — Acétylacétate de méthyle.

Cet éther ne peut être purifié par distillation sous la pression atmosphérique car il se décompose à la température d'ébullition (169°-170°) en donnant de l'acide déhydracétique que l'on voit très nettement se déposer en cristaux sur le thermomètre, et dans le col du rectificateur. J'ai agité avec du carbonate de soude sec le produit rectifié à la pression atmosphérique et je l'ai distillé au bain-marie sous pression réduite en ajoutant dans le rectificateur une très petite quantité de carbonate de soude. L'acétylacétate de méthyle a distillé à une température fixe de 80°, 5 sous une pression de 28^{mm}. M. Brühl indique 73°-74° sous 12^{mm} (²).

XXIII. — Acétylacétate d'éthyle.

L'éther commercial a été purifié comme le précédent. Après avoir été desséché sur le sulfate de soude il a été rectifié une première fois à 178°-180° sous la pression atmosphérique, une seconde fois dans le vide en présence de carbonate de soude sec. Le point d'ébullition s'est maintenu à 85° sous 26^{mm}. M. Kahlbaum donne 87°, 8 sous 29^{mm}, 3.

(¹) CLAISEN, *Lieb. Annal.*, t. 277, 1894, p. 168.

(²) BRÜHL, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. L, 1894, p. 127.

XXIV. — Malonate de méthyle.

Le produit commercial a été agité avec du carbonate de soude sec puis distillé sous la pression atmosphérique.

Point d'ébullition, 182° sous 753^{mm} .

XXV. — Cyanacétophénone.

J'ai préparé ce corps par la méthode de M. Haller, en décomposant par l'eau bouillante un éther benzoylcyanacétique; je me suis servi comme M. Barthe du benzoylcyanacétate de méthyle ⁽¹⁾.

Après 4 heures d'ébullition la liqueur refroidie a laissé déposer un produit hétérogène contenant de larges paillettes caractéristiques de l'acide benzoïque; un dosage d'azote n'a donné en effet que les $\frac{2}{3}$ de l'azote théorique. Ce produit a été dissous dans une solution de carbonate de soude et la cyanacétophénone a été précipitée en ajoutant de l'acide acétique dilué, en quantité insuffisante pour atteindre la neutralité.

Le corps obtenu fondait à 81° comme l'a indiqué M. Haller.

Dosage d'azote. — I. $0^{\text{g}},3972$ ont fourni $0^{\text{g}},038925$ d'azote, soit 9,80 pour 100.

II. $0^{\text{g}},4030$ ont fourni $0^{\text{g}},03945$ d'azote, soit 9,78 pour 100. — Théorie : 9,65.

XXVI. — Cyanacétamide.

Van't Hoff a obtenu la cyanacétamide par l'action de l'ammoniaque sur l'éther cyanacétique. Le produit que j'ai obtenu par cette méthode a été purifié par trois cris-

(1) BARTHE, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVI, 1888, p. 1416.

crystallisations dans l'alcool. Le point de fusion était alors 118° comme l'a indiqué M. Henry.

Dosage d'azote. — $0^{\text{g}}, 1251$ ont fourni $0^{\text{g}}, 041808$ d'azote, soit $3,42$ pour 100; théorie, 33,33.

XXVII. — Malonitrile.

J'ai préparé ce dinitrile en déshydratant la cyanacétamide au moyen de l'anhydride phosphorique, suivant la méthode de M. Henry. En faisant l'opération dans le vide (23^{mm}), j'ai pu éviter le boursoufflement, et le rendement s'est élevé à 67 pour 100 au lieu de 25 pour 100.

Le malonitrile est d'ailleurs plus pur, car il fond à 31° au lieu de 29° - 30° (1) et s'est conservé plus de 3 mois à la lumière sans brunir.

M. Brühl donne comme point de fusion 31° - 32° (2).

XXVIII. — Acide cyanacétique.

Un échantillon d'acide cyanacétique, fourni par la Société anonyme de Fontaines-sur-Saône, a été purifié par deux cristallisations dans l'éther anhydre. Les cristaux, abandonnés 8 jours dans le vide sec, fondaient à 65° . M. Henry, rectifiant le nombre de Van't Hoff, a donné 65° - 66° pour point de fusion. Les cristaux sont très déliquescents à l'air.

XXIX. — Cyanure de benzoyle.

J'ai employé, pour déterminer la chaleur de formation de ce corps, deux échantillons de provenances différentes.

a. L'un avait été obtenu par purification d'un produit liquide fourni par la maison Poulenc; deux cristallisa-

(1) HENRY, *C. R. Acad. Sc.*, t. CII, 1886, p. 1394.

(2) BRÜHL, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XVI, 1895, p. 199.

tions dans la glace ont successivement fait monter le point de fusion à $+4^{\circ}$ et $+28^{\circ}$; ces cristaux convenablement essorés ont été distillés sous une pression réduite : la presque totalité du produit a distillé à 123° sous une pression de 42^{mm} et le liquide distillé s'est rapidement pris en une masse cristalline fondant à $32^{\circ},5$; une nouvelle cristallisation a amené le point de fusion à $33^{\circ}-34^{\circ}$.

b. J'ai préparé d'autre part un échantillon de cyanure de benzoyle suivant la méthode ordinaire en chauffant au réfrigérant ascendant une molécule de chlorure de benzoyle et une demi-molécule de cyanure de mercure sec. La masse noire résultant de la réaction a été soumise à une distillation fractionnée sous pression réduite. La portion qui avait passé de 117° à 120° , sous une pression de 40^{mm} , a fourni par refroidissement de gros cristaux de cyanure de benzoyle qui ont été purifiés par deux cristallisations.

Les cristaux obtenus fondaient à 34° .

MM. Hübner et Buckka ⁽¹⁾ ont indiqué $32^{\circ}-33^{\circ}$.

Dosage d'azote. — $0^{\text{g}},4074$ ont fourni $0^{\text{g}},043412$ d'azote.

	Trouvé.	Théorie.
N pour 100.....	10,65	10,68

Ce corps se sublime très facilement et il se dépose bientôt, sur les bouchons en verre ou en liège dans les flacons où il est renfermé, de longues aiguilles fondant à 122° , température de fusion de l'acide benzoïque.

(¹) HÜBNER et BUCKKA, *Ber.*, t. X, p. 480.

DEUXIÈME PARTIE.

BASICITÉ.

La valence d'un acide est définie par le *nombre maximum* d'atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés par un métal dans une *molécule* de l'acide. Toute détermination de la valence exigera donc deux séries d'opérations :

- 1° Une analyse de l'acide et de ses différents sels;
- 2° Une détermination du poids moléculaire M de l'acide.

La valence sera numériquement égale au plus grand nombre d'atomes d'un métal monovalent (Na), qui peuvent *remplacer* dans une molécule de l'acide le même nombre d'atomes d'hydrogène; le sel qui résulte de cette *substitution* est le sel normal. En mettant même à part les sels basiques, qui ne sont pas des produits de substitution, on voit qu'il ne suffirait pas en principe de doser le métal dans un seul sel : on ne déterminerait ainsi qu'un minimum de la valence. Cependant, si l'on peut à l'avance, par des réactions chimiques ou par des propriétés physiques, caractériser celui des sels qui est le sel normal, il suffira d'y faire un dosage de métal (dosage pondéral ou volumétrique), pour connaître le poids équivalent E de l'acide.

Le rapport $\frac{M}{E}$ déterminera la valence de l'acide.

Les propriétés mises à profit pour caractériser la plupart des sels neutres se ramènent toutes à l'inertie de ces sels vis-à-vis d'un excès de base en solution aqueuse. Le sel neutre et la base se comportent comme deux indi-

vidualités distinctes sans actions réciproques. Cette neutralité peut être déterminée :

- 1° Par les réactifs colorés;
- 2° Par la thermochimie ⁽¹⁾;
- 3° Par la conductibilité ⁽²⁾;
- 4° Par la densimétrie ⁽³⁾.

Enfin, toute méthode telle que la cryoscopie, la mesure des indices, des rotations magnétiques, permettant de caractériser un mélange, pourra servir à reconnaître un excès de base, et par suite la neutralité.

Toutes ces propriétés sont corrélatives, et si l'une d'elles fait défaut, les autres manquent également.

A côté de ces propriétés qui servent simplement à caractériser le sel neutre dans la grande majorité des cas, on doit à M. Raoult et à M. Ostwald deux autres règles qui permettent, *lorsque le sel normal est neutre*, de déterminer la valence d'un acide sans connaître son poids moléculaire, et connaissant seulement son poids équivalent E.

La méthode de M. Raoult, basée sur l'abaissement du point de congélation de l'eau par l'addition du sel neutre, peut s'énoncer de la façon suivante :

Pour déterminer la valence d'un acide, on dissout dans l'eau son sel neutre de potassium ou de sodium, on détermine le coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$ et l'on calcule la valeur du produit $\frac{C}{P} E$. Suivant que ce produit se rapproche de 35, de 20 ou de 15, l'acide est monobasique, bibasique ou polybasique. Cette méthode est parti-

(¹) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. VII, 1895, p. 283.

(²) OSTWALD, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXIII, p. 517. — D. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIII.

(³) Voir CHARPY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIX, 1893.

culièrement utile pour l'étude des sels dont on ne peut isoler les acides.

La méthode électrolytique repose sur un fait purement empirique découvert par M. Ostwald, longuement étudié et généralisé par un de ses élèves, M. Bredig ⁽¹⁾. La conductibilité équivalente (c'est-à-dire le produit de la conductibilité spécifique C par le nombre V de centimètres cubes dans lesquels est dissous 1 équivalent électrolytique de sel neutre) augmente pour tous les sels du même type de la même quantité quand on fait varier la dilution à une température déterminée; ces quantités caractéristiques sont d'ailleurs différentes pour les différents types de sels. Il suffira dès lors de dissoudre 1 équivalent de sel neutre dans 2 volumes d'eau V_1 et V_2 choisis arbitrairement une fois pour toutes, de mesurer les conductibilités C_1 , C_2 de ces deux solutions; la différence entre les produits

$$C_1 V_1 = \mu_1 \quad \text{et} \quad C_2 V_2 = \mu_2$$

caractérisera le type du sel, et par suite la valence de l'acide.

Ces différences ont des valeurs particulièrement simples à 25° quand on prend $V = 32$ ($= 2^5$) litres et $V_2 = 1024$ ($= 2^{10}$) litres; elles deviennent voisines du produit de la valence par 10, pour les sels alcalins.

Pour déterminer la valence d'un acide, on dissoudra donc 1 équivalent de son sel neutre (de sodium par exemple) d'une part, dans 32^l; d'autre part dans 1024^l, on mesurera les conductibilités C_1 et C_2 de ces deux solutions à 25°; et, suivant que la différence

$$[1024 C_2 - 32 C_1] 10^3,$$

sera voisine de 10, de 20, de 30, l'acide sera mono, bi, tribasique, etc. Les résistances sont évaluées en ohms.

(1) OSTWALD, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. I, p. 75; t. II, p. 843. — BREDIG, *Ibid.*, t. XII, p. 231; t. XIII, p. 197.

Les valeurs moyennes données par M. Bredig pour les différences qui caractérisent la valence deviennent, lorsque les conductibilités sont mesurées en inverses d'ohms,

12 20 31 44 52 58

Je me suis proposé de rechercher si la loi de M. Raoult et la loi de M. Ostwald s'appliquaient aux acides méthiniques, qui doivent se comporter comme des acides monobasiques. Elles ne pouvaient être appliquées aux acides méthéniques qui ne forment pas de sels *neutres* en solution aqueuse. M. Hollemann ⁽¹⁾ signale accessoirement qu'il a étudié la conductibilité des composés sodiques de l'éther acétylacétique, de l'éther malonique et de l'acétylacétone, mais il n'indique pas le résultat de ses mesures.

CHAPITRE III.

ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DES SELS NEUTRES DES ACIDES MÉTHINIQUES EN SOLUTION AQUEUSE.

Les abaissements du point de congélation ont été mesurés avec un thermomètre dont j'avais préalablement étudié le calibrage et pour lequel j'avais dressé une table de correction.

Je désignerai, suivant les notations habituelles, par P le poids de sel anhydre contenu dans $100 + P$ grammes de la dissolution, c'est-à-dire rapporté à 100^g d'eau; par C la différence entre les températures de congélation de l'eau pure et de la dissolution.

(¹) HOLLEMAN, *Rev. des Trav. chim. des Pays-Bas*, 1895, p. 130.

I. — Propionylcyanacétate de méthyle sodé.

Sel anhydre $C^2H^5CO - CNa \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}^2CH_3 \end{smallmatrix}$, $E = 177$.

Poids d'eau : $34^g, 161$.

P.	C.	$\frac{C}{P}$	$K = \frac{C}{P} E$.
4,172	⁰ 0,818	0,196	34,7
7,896	1,511	0,191	33,9

La droite passant par ces deux points donne à l'origine $K = 35,7$.

II. — Butyrylcyanacétate de méthyle sodé.

Sel anhydre $C^3H^7 - CO - CNa \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}^2CH_3 \end{smallmatrix}$, $E = 191$.

Poids d'eau : $41^g, 429$.

P.	C.	$\frac{C}{P}$	$K = \frac{C}{P} E$.
2,060	⁰ 0,395	0,190	36,4
3,804	0,709	0,186	35,6
5,887	1,079	0,183	35,0
8,661	1,573	0,182	34,7
13,471	2,400	0,178	34,0

Les trois derniers points sont sur une droite qui donne à l'origine $K = 35,7$.

V. — Acétylcyanacétate d'isobutyle sodé.

Hydrate $CH^5.CO.CNa \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}^2C^4H^9 \end{smallmatrix}$, $2H^2O$.

Ce sel contient $85,06$ pour 100 de sel anhydre et $14,94$ pour 100 d'eau ; les concentrations P représentent le poids de sel compté anhydre ($E = 205$) dissous dans 100^g d'eau en ajoutant l'eau d'hydratation au dissolvant employé.

Poids d'eau initial : 38^g,471.

P' (hydraté).	P.	C.	$\frac{C}{P}$	$\frac{C}{P} E = K.$
4,393	3,712	0,669	0,180	36,9
6,251	5,268	0,899	0,171	35,0
7,872	6,618	1,101	0,166	34,1

Les expériences ont été limitées par la solubilité du sel : à partir de cette concentration, la glace n'était plus transparente. Les deux dernières valeurs correspondant à des abaissments voisins de 1° suffisent néanmoins, comme l'a remarqué M. Raoult, à fixer la valeur approchée du coefficient d'abaissement à l'origine.

XVI. — Benzoylcyanacétate d'éthyle sodé.

Sel anhydre $C^6H^5.CO.CNa \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}^2C^2H^5 \end{matrix}$, $E = 239$.

I. — Eau : 36^g,165.

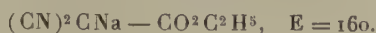
P.	C.	$\frac{C}{P}$	$\frac{C}{P} E = K.$
1,923	0,285	0,148	35,4
6,723	0,892	0,133	31,7

II. — Eau : 66^g,215.

P.	C.	$\frac{C}{P}$	$\frac{C}{P} E = K.$
7,470	0,985	0,132	31,5
11,049	1,404	0,127	30,4
14,240	1,767	0,119	29,6

Les quatre derniers points sont sur une droite qui donne à l'origine $K = 34$.

XVII. — Dicyanacétate d'éthyle sodé.



L'étude de ce sel est particulièrement intéressante, car on ne peut pas en isoler l'acide pour déterminer son poids moléculaire.

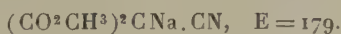
Poids d'eau employée : 52^g, 391.

P.	C.	$\frac{C}{P}$	$K = \frac{C}{P} E.$
2,253	0,580	0,257	41,2
4,390	1,083	0,246	39,4
6,680	1,613	0,240	38,6
7,317	1,753	0,239	38,7
7,858	1,916	0,243	39,0

La courbe qui représente les $\frac{C}{P}$ en fonction des C se compose très sensiblement de deux portions de droites, et présente la plus grande analogie avec celle de l'acétate de soude. La droite qui passe par les trois derniers points aboutit à l'origine à $K = 36$.

Ce sel est donc bien monobasique, et il n'y a pas lieu de doubler la formule de l'éther.

XVIII. — Cyanomalonate de méthyle sodé



Poids d'eau : 49^g, 798.

P.	C.	$\frac{C}{P}$	$K = \frac{C}{P} E.$
2,493	0,493	0,198	35,4
4,387	0,865	0,197	35,3

L'insuffisance de sel m'a obligé à limiter les mesures à cette concentration; les deux valeurs déterminées donnent à l'origine $K = 35,5$.

CONCLUSIONS.

Ainsi, dans tous les cas étudiés, les sels de soude des acides cyanométhiniques ont donné, comme les sels de soude des acides carboxylés monobasiques, en solution aqueuse, des coefficients d'abaissements $\frac{C}{P}$ qui, multipliés par le poids équivalent du sel, se trouvent, entre $C = 1^\circ$ et $C = 2^\circ$, sur une droite d'ordonnée à l'origine voisine de 35.

CHAPITRE IV.

CONDUCTIBILITÉ DES SELS NEUTRES
DES ACIDES MÉTHINIQUES.

Les sels neutres d'acides méthiniques, dont les conductibilités ont été étudiées accessoirement par différents auteurs, sont au nombre de 3 ou 4 environ. Je citerai les sels de potassium et de sodium de l'éther *o*-nitrobenzoyl-malonique ⁽¹⁾, et tout récemment les sels de sodium de l'acide barbiturique et de l'acide nitrobarbiturique ⁽²⁾.

Outre l'application, que j'ai précédemment rappelée, à la détermination de la valence des acides, la mesure des conductibilités électriques des solutions salines offre un autre intérêt : elle sert à déterminer expérimentalement le coefficient d'affinité de l'acide, défini par la méthode électrique, si l'on connaît :

1° La conductibilité moléculaire du sel pour une dilution infinie;

2° La relation entre la conductibilité limite du sel et la conductibilité limite de l'acide.

Soient C la conductibilité de l'eau pure employée comme

⁽¹⁾ WALDEN, *Ber.*, t. XXIV, 1, 1891, p. 2025.

⁽²⁾ TRÜBSBACH, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVI, 1895, p. 717.

dissolvant, C' la conductibilité mesurée pour la solution, V le volume en centimètres cubes dans lequel est dissous 1 équivalent-gramme du sel. Le produit $\mu = (C' - C)V$ est appelé la conductibilité équivalente du sel. Si l'on pouvait établir une relation entre μ et V , c'est-à-dire si l'on connaissait la loi de dilution $f(\mu, V) = 0$, cette relation permettrait par extrapolation de calculer la valeur limite de μ pour une dilution infinie.

Plusieurs formules empiriques ont été proposées et s'appliquent avec les mêmes écarts; ce sont des relations entre la dilution V et le quotient $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ de la conductibilité moléculaire μ_v pour la dilution V à la conductibilité moléculaire limite μ_∞ .

M. Kohlrausch puis M. Bouty ont appliqué la formule

$$\left(\frac{m}{1-m}\right)^3 \frac{1}{V} = K.$$

Rudolphi ⁽¹⁾ a essayé de vérifier la formule

$$\frac{m^2}{1-m} \frac{1}{\sqrt{V}} = K.$$

Van't Hoff a proposé une troisième formule à laquelle Kohlrausch a essayé de donner une interprétation théorique ⁽²⁾,

$$\frac{m^3}{(1-m)^2} \frac{1}{V} = K.$$

La seule formule théorique, déduite de la dissociation des sels en ions, serait la formule d'Ostwald

$$\frac{m^2}{1-m} \frac{1}{V} = K,$$

qui est en complet désaccord avec l'expérience pour les solutions salines.

⁽¹⁾ RUDOLPHI, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVII, 1895, p. 386.

⁽²⁾ KOHLRAUSCH, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XVIII, 1895, p. 662.

Toutes ces formules empiriques sont assez mal vérifiées et n'offrent aucun intérêt pratique; elles ne se prêteraient d'ailleurs pas au calcul de μ_∞ , les valeurs de m étant toujours voisines de l'unité.

La méthode la plus simple pour calculer directement la conductibilité limite μ_∞ d'un sel, sans opérer à des dilutions extrêmes où les mesures sont très délicates, est basée sur la généralisation de la remarque qui a déjà servi à déterminer la valence : de même que la conductibilité équivalente μ augmente d'une même quantité pour les sels d'un même type, quand on passe d'une dilution V_1 à une dilution V_2 , elle augmente encore de la même quantité D_ν quand on passe d'une dilution V à une dilution pratiquement infinie.

Les nombres D_ν suivants caractérisent les sels alcalins d'acides monovalents ⁽¹⁾, les conductibilités étant mesurées en inverses d'ohms à 25° et les volumes évalués en litres :

$$\begin{array}{lll} D_{32} = 15, & D_{64} = 11, & D_{128} = 8, \\ D_{256} = 6, & D_{512} = 4, & D_{1024} = 3. \end{array}$$

On aura donc les valeurs de μ_∞ en ajoutant à la conductibilité μ_ν mesurée pour une solution de 1 équivalent dans ν litres le nombre correspondant D_ν .

La conductibilité limite du sel ainsi calculée servira à déterminer la conductibilité limite de l'acide, au moyen de la loi des modules. Kohlrausch, guidé par des considérations théoriques, appliqua en 1879, à la conductibilité des solutions aqueuses, la loi des coefficients additionnels, ou loi des modules, déjà appliquée à différentes autres propriétés physiques des solutions aqueuses : à la chaleur de formation des sels dissous par Fabre et Silbermann en 1853 ⁽²⁾, au magnétisme moléculaire par Wiedemann en

⁽¹⁾ BREDIG, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XIII, 1894, p. 198.

⁽²⁾ Voir GUINCHANT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XV, 1896, p. 1186.

1868, à la densité par Valson en 1872, à la chaleur spécifique par Marignac en 1876. Cette loi peut s'énoncer de la façon la plus générale comme il suit : Si l'on considère des solutions renfermant 1 équivalent de différents sels dissous dans 1 volume V d'eau, la différence Δ entre la grandeur étudiée relative à la solution et la même grandeur relative à l'eau pure tend vers zéro à mesure que V augmente; mais *le produit $V\Delta$, algébriquement indéterminé, tend expérimentalement vers une limite qui se compose additivement de deux valeurs dont l'une dépend uniquement du métal (radical métallique, ion positif ou cathion) et l'autre uniquement du reste de la molécule (radical acide, ion négatif ou anion).*

La même loi d'addition fut trouvée par M. Raoult pour les abaisséments du point de congélation.

Van't Hoff, Ostwald ne tardèrent pas à donner à cette loi une signification matérielle, en admettant une décomposition *effective* des sels par l'eau. Cependant, l'existence d'autres phénomènes où la loi d'addition n'est pas applicable, tels que le pouvoir réfringent, le pouvoir rotatoire magnétique; la nécessité, pour expliquer chaque phénomène nouveau, d'attribuer aux ions, considérés comme individualités, quelques propriétés nouvelles choisies arbitrairement, et aussi le nombre restreint de cas auxquels s'appliquent les lois établies comme générales dans cette théorie, ne permettent guère de donner aux faits l'interprétation admise par l'école allemande.

Les premières expériences de conductibilité, d'après lesquelles Kohlrausch avait établi la propriété additive des ions, avaient été limitées à des concentrations beaucoup trop fortes (1^{re} dans 20^e d'eau) pour permettre par extrapolation une détermination exacte des coefficients limites. M. Bouty en 1884 fit ressortir le désaccord entre les conductibilités mesurées pour les solutions plus étendues et les conductibilités que l'on pouvait déduire

des premiers coefficients de Kohlrausch. Les expériences de M. Bouty ⁽¹⁾, limitées à 1^e de sel dans 4^l, semblaient même conduire à une valeur commune pour la conductibilité moléculaire d'un grand nombre de sels minéraux en solution aqueuse.

Plus tard Kohlrausch, Lenz, Ostwald étudièrent plus de 300 sels ainsi que la plupart des acides et des bases, jusqu'à des dilutions de 1 équivalent dans 10000^l, et vérifièrent d'une façon satisfaisante la loi d'addition.

Lorsque la dilution V augmente de plus en plus, la conductibilité équivalente μ tend vers la somme de deux constantes a' et a ; l'une a' caractéristique de l'anion, l'autre a caractéristique du cathion,

$$\mu_{\infty} = a' + a.$$

Ces coefficients a , a' ont reçu le nom de *vitesse de transport* des ions, dénominations tirées des considérations théoriques de Wiedemann et Kohlrausch.

La loi de M. Bouty est un cas particulier de cette loi générale : les conductibilités moléculaires tendront à peu près vers la même limite quand les coefficients de transport auront des valeurs voisines.

Pour les sels de soude $A\text{Na}$, les seuls que j'ai étudiés dans ce travail, la conductibilité μ_{∞} , déduite expérimentalement comme je l'ai indiqué des conductibilités mesurées μ_v , sera égale à un coefficient a' caractéristique du radical acide A , augmenté de la vitesse de transport a de l'ion Na ; la valeur de ce dernier nombre est 52,1 (l'ohm étant pris pour unité de résistance).

Le coefficient $a' = \mu_{\infty} - 52,1$ permettra plus tard de calculer la constante d'affinité de l'acide.

Avant d'exposer mes recherches, je tiens à exprimer

(1) BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. III, 1884, p. 433.

mes plus affectueux remerciements à mon professeur de Chimie physique, M. P.-Th. Muller, maître de conférences à la Faculté de Nancy, qui a bien voulu mettre journellement à mon service ses profondes connaissances dans cette partie de la Chimie encore toute nouvelle et déjà si féconde.

MÉTHODE DES MESURES.

La résistance se mesure presque toujours au moyen du pont de Wheatstone et les différentes méthodes employées pour les solutions ne diffèrent que par le dispositif servant à reconnaître l'équilibre. Dans tous les cas, on doit éviter la polarisation des électrodes entre lesquelles on mesure la résistance.

Trois méthodes ont été proposées pour atteindre ce but :

- 1° L'emploi de courants alternatifs ;
- 2° L'emploi d'électrodes impolarisables avec des courants continus ;
- 3° L'emploi de hauts potentiels, grâce auxquels l'influence des forces électromotrices de polarisation est négligeable (1).

Kohlrausch évita la polarisation en employant des courants alternatifs ; l'équilibre du pont était déterminé au moyen d'un téléphone.

M. Bouty conserva les courants continus en adoptant les électrodes impolarisables de Paalzow ; un électromètre très sensible tel que l'électromètre Lippmann servait à reconnaître l'équilibre.

Au point de vue théorique, la première méthode est sujette à des objections de principe.

(1) *Wied. Annal.*, t. LVII, 1896, p. 694.

Il est certain que l'emploi de courants alternatifs n'évite pas complètement la polarisation des électrodes : l'erreur peut même être assez grande si l'on n'emploie pas des électrodes en platine platiné ou si les électrodes n'ont pas une grande surface ⁽¹⁾.

D'autre part, l'équilibre dépend non seulement de l'égalité des résistances, mais encore d'autres conditions introduites par la capacité et la sel-induction des différentes branches du pont. M. Abraham ⁽²⁾ a montré dans quelles conditions expérimentales on devrait se placer pour éliminer ces actions secondaires.

L'emploi de courants continus entraîne tout le cortège des phénomènes accessoires qui accompagnent l'électrolyse des solutions. En particulier, il n'est pas prouvé que le phénomène d'Hittorff soit négligeable et qu'il n'y ait pas variation de concentration entre les prises de potentiel, ce point serait à vérifier en employant des prises de potentiel dissymétriques par rapport aux électrodes. Cette objection est d'autant plus vraisemblable que de récentes expériences de Kohlrausch et Heydweiller ⁽³⁾ et de Warburg ⁽⁴⁾ ont mis en évidence l'hétérogénéité produite par le passage d'un courant continu de 20 à 200 volts dans des solutions très étendues contenant 1 molécule dans 100^l à 10000^l ⁽⁵⁾.

Au point de vue expérimental, la méthode par courants alternatifs ne nécessite que les appareils usuels des laboratoires, et chaque mesure exige à peine un quart d'heure, tandis que les manipulations sont incomparablement plus

⁽¹⁾ WIEN, *Wied. Ann.*, t. LVIII, 1896, p. 65.

⁽²⁾ ABRAHAM, *J. de P.*, mars 1895.

⁽³⁾ KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER, *Wied., Ann.*, t. LIV, 1895, p. 385.

⁽⁴⁾ WARBURG, *Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 396.

⁽⁵⁾ Des expériences directes m'ont cependant montré qu'il n'y avait pas d'hétérogénéité, même dans les solutions normales ($\nu = 1$), après le passage pendant 1 heure du courant d'un élément Daniell.

déliçates et plus longues avec la méthode des courants continus.

Il résulte d'ailleurs, d'une étude comparative faite par M. Bouty, que les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats dans les limites ordinaires des mesures utilisées en Chimie.

Pour ces raisons, j'ai employé la méthode des courants alternatifs. Les expériences ont été faites à 25° avec le dispositif ordinaire décrit dans le traité de manipulations physico-chimiques de M. Ostwald.

J'ai employé pour le calibrage du fil de platine de 1^m la méthode décrite par M. Mascart (1).

L'emploi d'une boîte de résistance parfaitement étalonée en valeurs relatives simplifiait notablement les manipulations. Soient B et B' les bornes de la boîte, reliées aux deux extrémités du fil à calibrer par des résistances négligeables; le téléphone était relié d'une part à une fiche F; d'autre part au curseur C mobile sur le fil. Enfin, une toute petite bobine de Ruhmkorff, installée hors du laboratoire, était actionnée par un élément au bichromate et fournissait un courant alternatif induit qui arrivait aux bornes B et B' de la boîte.

Soit à étalonner la résistance d'une portion BC du fil par rapport à la résistance totale de ce fil prise égale à 1000. On débouchera d'un côté de la fiche F une résistance arbitraire R, et l'on établira à peu près l'équilibre en débouchant des résistances R' placées de l'autre côté. Le pont ne comprenant que des résistances métalliques, l'équilibre correspond à un silence absolu du téléphone : on l'obtient en déplaçant légèrement le curseur au voisinage de C; soit C' la position d'équilibre. Appelons X la résistance BC'; on aura

$$\frac{R}{R'} = \frac{1000 - X}{X}, \quad \text{d'où} \quad X = 1000 \frac{R'}{R + R'}$$

(1) MASCART et JOUBERT, *Traité d'Électricité*, t. II, p. 413.

La différence ε entre la résistance X et la division L de l'échelle correspondant à C' donnera la correction.

On pourra ainsi calibrer le fil, de 2^{cm} en 2^{cm} par exemple, jusqu'au milieu; en changeant les liaisons entre les bornes de la boîte et les extrémités du fil, on calibrera de même l'autre moitié. Enfin on dressera une courbe en portant en abscisses les valeurs de L , en ordonnées les corrections ε , et joignant les points fournis par l'expérience.

J'adopterai comme unité de résistance l'ohm légal ω de 106^{cm} ; les conductibilités moléculaires seront ainsi évaluées, à l'ordre des erreurs expérimentales près, en unités théoriques ($106^{\text{cm}}, 267$).

Une tradition inexplicable faisant conserver à l'étranger l'unité Siemens de 100^{cm} pour les mesures analogues, je multiplierai par le rapport $\frac{106}{100}$ les valeurs μ de a et a' que j'emprunterai à ces travaux. Les rapports des conductibilités $m = \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$ et les coefficients d'affinité K sont d'ailleurs indépendants de l'unité choisie.

Les électrodes étaient formées de deux disques de platine recouverts par électrolyse d'un léger enduit de noir de platine.

L'appareil a été taré au moyen de solutions de conductibilités connues. Soient S la surface active des électrodes, d leur distance moyenne, C la conductibilité spécifique de la solution; la résistance entre ces deux électrodes sera

$$R = \frac{1}{C} \frac{d}{S}$$

et la conductibilité moléculaire

$$\mu = CV = \frac{d}{S} \frac{V}{R}.$$

On admet que $\frac{d}{S}$ est une constante de l'appareil, indé-

pendante de l'orientation et de l'intensité du champ produit par le courant, et on la détermine au moyen de solutions dont les conductibilités sont bien connues. Le volume étant exprimé en litres, j'ai trouvé pour cette constante A à 25° , en admettant :

Pour KCl.....	$\mu_{128} = 141,6 \left(\frac{1}{\omega} \right)$	$A = 111,65$
Pour KClO_3	$\mu_{128} = 129,5$	$A = 112,15$
Pour l'acide acétique...	$\mu_{32} = 9,17$	$A = 111,62$

J'ai adopté la valeur moyenne 111,8; cette valeur a d'ailleurs été plusieurs fois contrôlée dans le cours des expériences.

L'eau distillée spécialement pour ces mesures n'était employée que si sa conductibilité spécifique était inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$; sa conductibilité spécifique (C') était en moyenne de $1,5 \cdot 10^{-6}$, ce qui donnait comme terme de correction γ_v à retrancher de μ_v les quantités suivantes :

$$\gamma_v = V \times 1,5 \cdot 10^{-6} = v \times 1,5 \cdot 10^{-3}$$

V en centimètres cubes ou v en litres

$$\begin{array}{lll} \gamma_{32} = 0,048, & \gamma_{128} = 0,192, & \gamma_{512} = 0,768, \\ \gamma_{64} = 0,096, & \gamma_{256} = 0,384, & \gamma_{1024} = 1,536. \end{array}$$

Pour les mesures, le sel était pesé à l'état solide puis dissous dans une quantité d'eau calculée de façon à amener la dilution à 1 équivalent dans 32 litres. 20^{cm^3} de cette solution étaient placés dans l'appareil à conductibilité et chauffés dans le thermostat à 25° . Après un quart d'heure je mesurais la conductibilité. Soit ρ la résistance débouchée sur la boîte; ρ doit être tel que l'équilibre se produise pour une position du curseur voisine du milieu du fil (environ 20^{cm} de part et d'autre), sans quoi le minimum perd de sa netteté : soient a et b les valeurs des résistances du fil de part et d'autre du curseur, on aura

pour la résistance R de la solution

$$R = \rho \frac{a}{b},$$

d'où pour valeur de μ non corrigée

$$\mu'_v = \frac{A v}{R} = \frac{A v}{\rho \frac{a}{b}}.$$

Enfin la conductibilité moléculaire du sel sera

$$\mu_v = \mu'_v - \gamma_v.$$

Les lectures étaient en général répétées cinq fois et la moyenne des valeurs obtenues pour $\frac{a}{b}$ différant toujours de moins 1 pour 100 servait à calculer μ_v . Après la mesure j'enlevais avec une pipette graduée 10^{cm}³ de la solution que je remplaçais par 10^{cm}³ d'eau à 25°. La dilution se trouvait ainsi portée à 2 v et je recommençais la même série de déterminations (1).

La conductibilité des sels que j'ai étudiés restait constante : les mesures faites à 2, 6, 12 heures d'intervalle étaient identiques. Ces sels sont donc parfaitement stables en solution aqueuse, tandis que leurs acides, comme je le montrerai, subissent une décomposition lente.

XII. — Acétylcyanacétate de méthyle sodé.

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{r}{w} \right)$.	69,5	73,8	76,9	78,4	81,1	82,7

La différence $\mu_{1024} - \mu_{32}$ est égale à 13,2, voisine du nombre qui caractérise les sels monobasiques.

(1) Les nombres actuels évalués en ohms diffèrent de 6 pour 100 des nombres que j'avais précédemment publiés évalués en Siemens.

En ajoutant à μ_ν les nombres D_ν précédemment indiqués, on trouve pour la conductibilité limite de ce sel :

84,5 84,8 84,9 84,4' 85,1 85,7

la moyenne est 85,0 avec des écarts de $\pm 0,7$

$$\mu_\infty = 85,0;$$

on en déduit pour coefficient de transport de l'anion

$$a' = 85,0 - 52,1 = 32,9.$$

I. — Propionylcyanacétate de méthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	67,04	70,36	72,85	75,07	77,04	78,86

La différence entre μ_{1024} et μ_{32} est 11,82.

Les valeurs précédentes de μ_ν donnent pour μ_∞ :

82,0 81,3 80,8 81,0 81,0 81,8

La moyenne des valeurs de μ_∞ est 81,3 avec des écarts de $\pm 0,7$

$$\mu_\infty = 81,3; \quad a' = 81,3 - 52,1 = 29,2.$$

II. — *n*-Butyrylcyanacétate de méthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	65,15	69,23	71,93	75,17	77,02	77,84

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,69,$$

μ_∞ 80,1 80,2 79,9 81,1 81,0 80,8

La moyenne est 80,5 et les écarts $\pm 0,6$

$$\mu_\infty = 80,5; \quad a' = 80,5 - 52,1 = 28,4.$$

III. — Isobutyrylcyanacétate de méthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	64,83	69,17	72,04	74,52	75,98	77,75

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,92;$
 $\mu_{\infty} = 80,3$ avec des écarts de $\pm 0,4;$
 $\alpha' = 80,3 - 52,1 = 28,2.$

XIII. — Acétylcyanacétate d'éthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	67,39	70,48	73,21	75,39	77,30	78,83

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 11,44;$
 $\mu_{\infty} = 81,9 (\pm 0,3);$
 $\alpha' = 81,9 - 52,1 = 29,8.$

IV. — Acétylcyanacétate de propyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	65,65	68,98	71,94	75,04	76,90	78,27

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,62;$
 $\mu_{\infty} = 80,6 (\pm 0,7);$
 $\alpha' = 80,6 - 52,1 = 28,5.$

V. — Acétylcyanacétate d'isobutyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	65,27	68,98	71,90	74,75	76,66	77,31

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,04;$
 $\mu_{\infty} = 80,4 (\pm 0,4);$
 $\alpha' = 80,4 - 52,1 = 28,3.$

XIV. — Benzoylcyanacétate de méthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$..	63,0	67,1	69,6	71,97	73,7	75,0

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,0;$$

$$\mu_{\infty} = 77,9 (\pm 0,3);$$

$$\alpha' = 77,9 - 52,1 = 25,8.$$

XVIII. — Cyanomalonate d'éthyle sodé.

ν	32	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$..	63,4	68,0	70,9	73,3	74,6	76,3

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,9;$$

$$\mu_{\infty} = 78,9 (\pm 0,5);$$

$$\alpha' = 78,9 - 52,1 = 26,8.$$

CONCLUSIONS.

Dans tous ces sels la différence entre les conductibilités des solutions contenant 1 équivalent dans 1024^l et 32^l est voisine du nombre 12 qui caractérise les sels alcalins des acides carboxylés monobasiques.

Les sels des acides cyanométhiniques suivent comme les sels des acides carboxylés la loi des accroissements additionnels entre les dilutions de 32^l et 1024^l; les valeurs de μ_{ν} augmentées des constantes correspondantes D_{ν} donnent pour μ_{∞} des valeurs concordantes.

Les sels d'acides homologues ont des conductibilités qui décroissent à mesure que le poids moléculaire s'élève, assez rapidement pour les premiers termes, mais très lentement pour les termes élevés dans la série.

Enfin les sels d'acides isomères ont des conductibilités

très sensiblement égales. Ces deux derniers faits étaient déjà connus pour les sels des acides carboxylés, grâce aux travaux de M. Ostwald ⁽¹⁾ et M. D. Berthelot ⁽²⁾. L'égalité des conductibilités des sels isomères ne pouvait cependant être admise comme une règle absolue, car M. Kortright ⁽³⁾ a montré récemment que les sels de potassium des acides maléique et fumarique, ou mésaconique et citraconique, ont des conductibilités moléculaires différant de 1 ou 2 unités.

(¹) OSTWALD, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 848.

(²) D. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIII et XXIV, et *C. R. Acad. Sc.*, t. CII, 1891, p. 46.

(³) KORTRIGHT, *Amer. Chem. Journ.*, t. XVIII, 1896, p. 365.

(A suivre.)

ÉTUDE SUR LA FONCTION ACIDE DANS LES DÉRIVÉS MÉTHÉNIQUES ET MÉTHINIQUES;

PAR M. J. GUINCHANT.

[Suite (1).]

TROISIÈME PARTIE.

AFFINITÉ.

Tous les efforts tentés depuis un siècle et demi pour trouver une représentation expérimentale ou une interprétation métaphysique de l'affinité ont eu en réalité pour but pratique de rapprocher la Chimie des sciences exactes en réduisant à quelques principes généraux la marche des réactions chimiques.

Si A déplace B de sa combinaison BX pour former la combinaison AX, on exprimera ce fait en disant que B avait *moins d'affinité* pour X que n'en a A. Un tableau d'affinité ne sera ainsi qu'un tableau synoptique des déplacements réciproques des corps; les tables d'affinité de Bergman, de Lavoisier, n'étaient pas autre chose. Pour donner à l'affinité ainsi définie une représentation numérique, on a cherché à la repérer au moyen de quelque phénomène physique mesurable qui croisse ou décroisse en même temps que l'affinité croît ou décroît, tout comme on a repéré les températures au moyen des variations de volume, de résistance, d'indice, etc.

(1) Voir *Annales de Chimie*, 9^e série, t. IX, p. 49.

Ann. de Chim., 9^e série, t. IX. (Mars-Avril 1918.)

Les différentes grandeurs physiques employées pour repérer les affinités appartiennent à deux doctrines métaphysiques opposées. L'une, faisant dépendre les équilibres chimiques de l'énergie potentielle des atomes, est amenée à considérer l'affinité comme un coefficient spécifique, immuable, des composés chimiques; coefficient dont la détermination expérimentale exigera que l'on se mette à l'abri des causes extérieures de perturbation. Dans l'autre doctrine, au contraire, les équilibres chimiques dépendent surtout de l'énergie cinétique des atomes; l'influence spécifique des éléments est négligeable ou constante et l'affinité dépend essentiellement de l'énergie cinétique, par suite, des conditions spéciales où les corps sont transitoirement placés.

La doctrine de l'énergie potentielle a été représentée par la théorie de la polarité électrique de Berzélius, que le peu de connaissances alors acquises condamnait à rester à l'état d'interprétation qualitative; elle est aujourd'hui la base de la Thermochimie telle que l'a édifiée Berthelot, la seule théorie qui ait pu s'étendre numériquement à l'ensemble des réactions chimiques quelle que soit leur nature.

La doctrine de l'énergie cinétique n'a guère donné lieu qu'à quelques théories restreintes, appliquées seulement à certains groupes particuliers de réactions chimiques. Les théories de Berthollet et les théories d'Ostwald en sont les types principaux.

Dans le cas particulier des acides, la détermination de l'affinité a généralement pour but la détermination de l'équilibre entre deux acides et une même base. L'affinité d'un acide A pour une base X sera plus grande que celle de l'acide B pour la même base si A déplace B de son sel BX dans certaines conditions définies.

En fait le problème ne comporte probablement pas de solution aussi absolue et il semble plutôt qu'il n'y ait que

les différences de plus ou de moins dans les quantités d'acides qui peuvent se faire équilibre vis-à-vis d'une même base. Cette hypothèse donne une explication toute naturelle des déplacements chimiques dans les cas envisagés par Berthollet où l'un des composés qui peuvent se former est insoluble ou volatil.

C'est dans le même ordre d'idées qu'Ostwald a essayé de classer l'affinité des acides en les faisant réagir sur un sel insoluble : le sulfure de zinc ⁽¹⁾ ou l'oxalate de calcium ⁽²⁾.

Enfin Lellmann et Schliemann ⁽³⁾ ont cherché à appliquer en solution hydroalcoolique une méthode du même ordre basée sur le déplacement partiel de l'acide dans son sel de potassium ou de baryum au moyen d'un autre corps très faiblement acide la *m*-oxyanthraquinone dont les sels sont jaunes. La quantité de sel formé pouvait ainsi s'évaluer photométriquement et servir à calculer des coefficients d'affinité.

Un grand nombre de phénomènes mesurables ont été trouvés en relation plus ou moins étroite avec l'affinité des acides pour les bases en solution aqueuse.

On peut citer par exemple :

La différence de potentiel au contact entre l'acide et la base (H. Becquerel).

La quantité de chaleur dégagée par la combinaison de l'acide et de la base (Thomsen, Berthelot).

Les variations de volumes ou d'indices qui résultent du mélange des solutions (Ostwald, Charpy).

L'action accélératrice de l'acide sur la décomposition par l'eau de certains composés organiques, tels que les amides, les éthers, les sucres (Fleury, Ostwald).

⁽¹⁾ OSTWALD, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XIX, 1879, p. 468.

⁽²⁾ OSTWALD, *Ibid.*, t. XXII, 1880, p. 251.

⁽³⁾ LELLMANN et SCHLIEMANN, *Lieb. Ann.*, t. 270, p. 204; t. 274, p. 144.

La tension superficielle des dissolutions (Traube).

La conductibilité électrique des solutions aqueuses (Ostwald).

Les différents tableaux d'affinités ou les classements des acides que l'on a établis d'après toutes ces méthodes présentent, dans leurs grandes lignes, un accord général exigé d'ailleurs par la condition essentielle d'interpréter des faits expérimentaux; un tableau de coefficients d'affinités qui ne remplirait pas cette condition ne serait qu'un tableau de nombres arithmétiques sans intérêt en Chimie.

Les deux principales méthodes, qui servent actuellement de base au classement des acides, sont la méthode thermo-chimique et la méthode des conductibilités électriques.

Ce sont les deux seules que j'appliquerai dans cette étude des acides méthéniques et méthiniques.

Il est important de remarquer que les chaleurs de neutralisation varient entre des limites beaucoup plus restreintes que les conductibilités moléculaires, en sorte que deux acides voisins au point de vue thermique pourront être caractérisés par des constantes électrolytiques fort différentes.

CHAPITRE V.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

L'affinité d'un acide pour une base est repérée dans la théorie thermo-chimique, telle que l'a établie M. Berthelot, par la quantité de chaleur que dégage la formation du sel à partir de l'acide et de la base, avec élimination d'eau, ces quatre composés étant pris à l'état solide. L'affinité est donc repérée par la quantité de chaleur dégagée dans la réaction :

Acide solide + base solide = sel solide + eau solide..... + Q

ou, ce qui revient au même, dans la substitution :

Acide solide + métal = sel solide + hydrogène (gaz)..... + Q'

Ces conditions de calcul éliminent le plus grand nombre possible des effets thermiques qui ne sont pas dus uniquement à la combinaison ⁽¹⁾.

Dans un grand nombre de cas, l'acide est inconnu à l'état solide et, pour rendre les nombres comparables, on est obligé de retrancher de la quantité Q, mesurée à partir de l'état liquide une quantité S évaluée approximativement et représentant la chaleur de solidification de l'acide.

Les nombres ainsi obtenus dépendent peu de la température et absolument pas du dissolvant ⁽²⁾. Celui-ci ne sert qu'à obtenir un même état final par deux transformations différentes, conditions indispensable pour établir le cycle thermique.

Les chaleurs de neutralisation des acides méthéniques ou méthiniques ont déjà donné lieu à un certain nombre de déterminations.

On calcule, au moyen des mesures de M. Combes ⁽³⁾,

Acétylacétone (liq.) + KOH (sol.) = Acétylacétonate
de K (sol.) + H²O (sol.)..... + 24^{Cal},8

Acétylacétone (liq.) + $\frac{1}{2}$ Cu(OH)² (préc.) = Acétyl-
acétonate de Cu (préc.) + H²O (sol.)..... + 22^{Cal},0

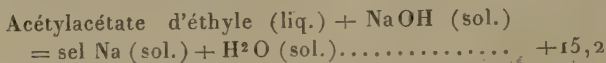
Pour la méthyl- et l'éthylacétylacétone il est impossible de rapporter les chaleurs de neutralisation à un état comparable, M. Combes n'ayant pas indiqué les chaleurs de dissolution des sels.

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, 1879, p. 356; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. V, 1895, p. 150.

⁽²⁾ BERTHELOT, *loc. cit.*

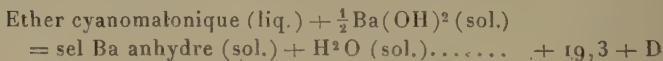
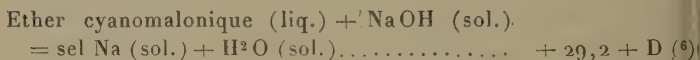
⁽³⁾ COMBES, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, 1888,

M. de Forcrand a trouvé, pour l'éther acétylacétique ⁽¹⁾,



On peut encore citer comme se rapportant au même genre d'acides les chaleurs de neutralisation des camphres nitrés et cyanés ⁽²⁾, des nitroéthanés ⁽³⁾, de l'acide barbiturique ⁽⁴⁾, ce dernier seul jouant le rôle d'acide fort.

Enfin, MM. Haller et Guntz ⁽⁵⁾ ont trouvé dans les éthers acylecyanacétiques les acides les plus énergiques de ce type, fournissant des chaleurs de neutralisation supérieures à celle de l'acide acétique; en rapportant ces mesures à l'état le plus voisin de l'état comparable, on trouve :



MM. Haller et Guntz ont également étudié les éthers benzoylcyanacétique et acétylcyanacétique, et ont montré qu'il est impossible d'obtenir ces éthers sous un état final bien défini lorsqu'on les déplace de leurs sels de baryte par l'acide sulfurique au sein du calorimètre. Le dégagement de chaleur n'est, en effet, pas régulier et il est impossible de connaître l'état final qui répond à un point d'arrêt du thermomètre.

Ainsi, les effets thermiques mesurés en dissolvant par la soude les éthers déplacés de leurs sels de baryte permet-

⁽¹⁾ DE FORCRAND, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. V, 1895, p. 413.

⁽²⁾ BERTHELOT et PETIT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CIX, 1889, p. 95.

⁽³⁾ BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXX, 1893, p. 565.

⁽⁴⁾ MATIGNON, *Ibid.*, 6^e série, t. XXVIII, 1893, p. 296.

⁽⁵⁾ HALLER et GUNTZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVI, 1888, p. 1473.

⁽⁶⁾ D, chaleur de dissolution de l'éther cyanomalonique dans l'eau.

tent de calculer :

Éther benzoylecyanacétique précipité depuis 1 minute + Na OH sol. = sel sol. + H ² O sol.	+25,7
Éther benzoylecyanacétique précipité depuis 10 minutes + Na OH sol. = sel sol. + H ² O sol.	+22,2
Éther acétylcyanacétique précipité depuis 1 minute + Na OH sol. = sel sol. (1) + H ² O sol.	+25,9
Éther acétylcyanacétique précipité depuis plusieurs minutes + Na OH sol. = sel sol. + H ² O sol.	+24,2

J'ai effectué sur la même série de dérivés un certain nombre de déterminations dans le but d'étudier l'influence de l'isomérisie et de l'homologie sur les coefficients d'affinité thermique dans le groupe des acylecyanacétates.

Je suis heureux de pouvoir témoigner ma profonde reconnaissance à M. Guntz qui a bien voulu m'initier aux manipulations calorimétriques et m'aider très souvent de ses excellents conseils.

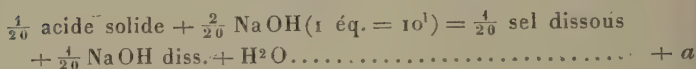
Outre les difficultés expérimentales signalées par MM. Haller et Guntz, la méthode comporte* une autre cause d'erreur dans le cas actuel : les éthers acylecyanacétiques ne sont pas complètement insolubles dans l'eau. L'acétylcyanacétate d'éthyle par exemple se dissout assez rapidement à 1 molécule dans 64 litres (*voir* Conductibilité); sa solution est vraisemblablement encore plus grande quand il est mis en liberté au sein de la solution : le quart au moins de cet éther restait donc en dissolution dans les conditions où opéraient MM. Haller et Guntz (1^{mol} dans 15^l). De plus il est très rare, comme l'a signalé M. Held, que l'acétylcyanacétate d'éthyle ne reste pas en surfusion à la température ordinaire.

Ces considérations m'ont engagé à opérer directement

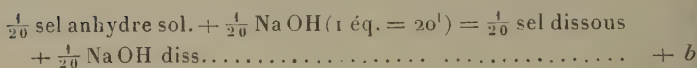
(1) MM. Haller et Guntz n'ont pas publié la chaleur de dissolution du sel. M. Guntz m'a communiqué verbalement qu'il avait trouvé — 4^{Cal}, 1. J'ai trouvé moi-même — 3^{Cal}, 98 dans l'eau pure.

la dissolution de l'éther dans la soude, en employant un excès de cette base, et à déterminer la chaleur de neutralisation rapportée à l'état solide au moyen des deux réactions calorimétriques suivantes :

I.



II.



Le caractère fortement acide des éthers acylcyanacétiques et la stabilité de leurs sels en présence d'un excès de base, permettaient de prévoir que la quantité de chaleur b , mesurée dans cette seconde réaction, serait pratiquement égale à la chaleur de dissolution du sel dans l'eau pure. J'ai vérifié ce fait dans la plupart des cas.

La rareté des corps que j'avais à étudier m'a obligé à opérer sur de petites quantités comprises entre 1^g et 2^g, et j'ai dû employer un calorimètre de 225^{cm}³ contenant seulement 175^{cm}³ de solution.

Les éthers liquides étaient pesés dans de petites ampoules en verre mince et à large col, qui étaient introduites et brisées dans le calorimètre; la dissolution complète exigeait de 5 à 6 minutes comme pour les éthers solides pulvérisés. L'étude du thermomètre poursuivie dans certains cas pendant 20 minutes après la dissolution n'a jamais montré de variation anormale, étrangère au rayonnement.

La rapidité avec laquelle les sels anhydres absorbent l'humidité ne permettait pas d'en peser le poids exactement nécessaire pour avoir une solution au $\frac{1}{20}$. D'autre part, comme les hydrates s'agglomèrent en perdant leur

eau de cristallisation, il fallait également renoncer à peser le poids d'hydrate correspondant au poids de sel anhydre calculé. Je prenais un poids de sel déjà desséché et pulvérisé, approximativement un peu supérieur au poids calculé, je l'introduisais dans un tube à essai et je chauffais à 100° dans le vide pendant plusieurs heures. Au sortir de l'étuve, le tube était immédiatement bouché puis taré; une nouvelle pesée faite après l'opération calorimétrique donnait le poids de sel anhydre qui avait été versé dans le calorimètre; ce poids correspondait à des dilutions comprises entre 18^1 et 22^1 pour une molécule et l'égalité des chaleurs de dissolution trouvées, montrait que la chaleur de dissolution était négligeable entre ces limites.

Les expériences ont été faites au voisinage de 16° ; pour chaleur de dissolution de NaOH (sol.) j'adopterai le nombre 9,9 que l'on déduit des mesures de M. Thomsen à $17^{\circ},3$ ou des mesures de M. Berthelot à $10^{\circ},5$. Les chaleurs de formation des sels rapportées aux composés solides seront donc calculées par le cycle suivant :

I.

Ac. sol. + NaOH sol. = sel sol. + H ² O sol.	+ X
H ² O sol. = H ² O liq.	- 1,7
NaOH diss. ($v = 10$) + n Aq. = NaOH diss. ($v = 20$).	0
Sel solide + NaOH dissous ($v = 20$) = sel dissous ($v = 20$)	
+ NaOH dissous ($v = 20$)	b

II.

NaOH solide + n Aq. = NaOH dissous ($v = 10$)	+ 9,9
Acide sol. + 2 NaOH diss. ($v = 10$) = sel diss. ($v = 20$)	
+ NaOH diss. ($v = 20$)	+ a

Ce cycle donne

$$X = a - b + 11,6.$$

La chaleur de formation des sels de cuivre précipités a

été déterminée en mélangeant dans le calorimètre une solution du sel de soude avec une solution équivalente de sulfate de cuivre. Il se forme tout d'abord un précipité cailleboté et la température s'élève d'une quantité faible $0^{\circ},1$ à $0^{\circ},2$ pour un vingtième d'équivalent du sel de cuivre précipité; après 4 ou 5 minutes le précipité devient cristallin, se fonce en couleur et tend à se rassembler au fond du calorimètre; à cette transformation correspond un dégagement de chaleur qui se traduit par un accroissement sensible dans la valeur apparente du rayonnement, mais l'effet thermique est trop lent et trop faible pour pouvoir être évalué; on peut simplement affirmer qu'il est inférieur à 1^{Cal} par molécule.

XII. — Acétylcyanacétate de méthyle.

1° Chaleur de dissolution de l'éther solide dans la soude en excès.

J'ai trouvé pour les quantités de chaleur rapportées à la molécule dissoute dans 2 molécules de soude ($v = 10$) et évaluées en grandes calories :

$$6^{\text{Cal}},85 \quad 6^{\text{Cal}},81 \quad 6^{\text{Cal}},90.$$

La moyenne est $6,85$.

Acétylcyanacétate de méthyle sol. + 2 Na OH diss. ($v = 10$)

= sel Na diss. ($v = 20$) + Na OH diss. ($v = 20$)..... +6,8

2° Chaleur de dissolution du sel anhydre :

Dans la soude ($v = 20$)..... $-4,28$ et $-4,30$

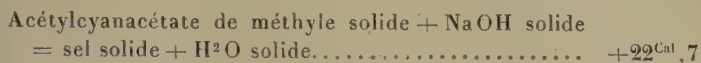
Dans l'eau pure $-4,33$

On peut adopter la moyenne $-4^{\text{Cal}},3$ pour chaleur de dissolution dans la soude ($v = 20$) et dans l'eau pure :

Acétylcyanacétate de méthyle sodé anh. + n Aq. (pure ou sodique) = sel dissous ($v = 20$) + Na OH dissous

($v = 20$)..... $-4,3$

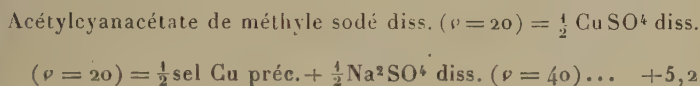
Ces deux réactions permettent de rapporter la chaleur de formation du sel aux composants solides :



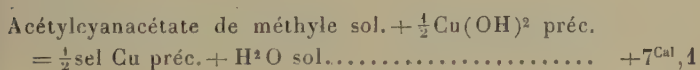
3° La double décomposition entre le sel de soude dissous ($v = 20$) et le sulfate de cuivre dissous ($v = 20$) a donné pour 0,5 molécule de sel de cuivre formé

$$5,15 \qquad 5,15$$

J'admettrai :



Les réactions 1° et 3° permettent de calculer la chaleur de formation du sel de cuivre rapporté aux composants solides :



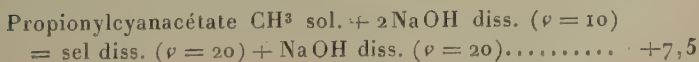
I. — Propionylcyanacétate de méthyle.

1° Chaleur de dissolution de l'éther solide dans la soude en excès.

J'ai trouvé pour 1 molécule d'acide dissoute dans 2 molécules de soude ($v = 10$) :

$$7,49 \qquad 7,57 \qquad 7,38 \qquad 7,51$$

J'admettrai :



2° Chaleur de dissolution du sel de soude anhydre :

Dans la soude ($v = 20$)..... —1,45

Dans l'eau pure —1,50

Propionylcyanacétate CH^3 sodé anh. + $n \text{ Aq}$ (pure ou sodique) = sel diss. ($v = 20$) + NaOH diss. ($v = 20$).... —1,5

Les réactions 1° et 2° donnent :

Propionylcyanacétate CH^3 sol. + NaOH sol. = sel Na sol.
+ H^2O sol..... +20^{Cal},6

3° Double décomposition avec CuSO^4 .

Quantités de chaleur trouvées pour 1 équivalent :

3,90 4,11

Propionylcyanacétate CH^3 sodé diss. ($v = 20$) + $\frac{1}{2} \text{CuSO}^4$
diss. ($v = 20$) = sel Cu préc. + $\frac{1}{2} \text{Na}^2\text{SO}^4$ diss. ($v = 40$)... +4,0

Les réactions 1° et 3° donnent pour chaleur de formation du sel de cuivre, rapportée aux composants solides :

Propionylcyanacétate CH^3 sol. + $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{OH})^2$ préc.
= $\frac{1}{2}$ sel Cu préc. + H^2O sol..... +6^{Cal},6

III. — Isobutyrylcyanacétate de méthyle.

1° La dissolution de 1 molécule d'éther solide dans la soude en excès a dégagé :

6,95 } Moyenne
6,88 } 6,9

Isobutyrylcyanacétate CH^3 sol. + 2NaOH diss. ($v = 10$)
= sel diss. ($v = 20$) + NaOH diss. ($v = 20$)..... +6,6

2° Dissolution du sel de soude anhydre :

Dans la soude au $\frac{1}{20}$	+0,60 et +0,56
Dans l'eau pure.....	+0,56

Isobutyrylcyanacétate CH^3 sodé.anh. + n Aq. (pure ou sodique) = sel Na diss. ($\nu = 20$) + Na OH diss. ($\nu = 20$). +0,6

On calcule au moyen de ces deux réactions :

Isobutyrylcyanacétate de CH^3 sol. + Na OH sol.
= sel Na sol. + H^2O sol..... +18^{Cal},4

3° Double décomposition avec le sulfate de cuivre entre les dissolutions au $\frac{1}{20}$.

Quantités de chaleur trouvées pour 1 équivalent :

$$+2,48 \quad +2,45$$

Isobutyrylcyanacétate CH^2 sodé diss. ($\nu = 20$) + $\frac{1}{2}\text{CuSO}^4$
diss. ($\nu = 20$) = sel Cu précip. + $\frac{1}{2}\text{Na}^2\text{SO}^4$ diss. ($\nu = 40$). +2,5

Cette réaction permet de calculer :

Isobutyrylcyanacétate CH^3 sol. + $\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{OH})^2 = \frac{1}{2}$ sel Cu
préc. + H^2O sol..... +4^{Cal},5

XIII. — Acétylcyanacétate d'éthyle.

1° Dissolution de l'éther solide dans la soude en excès.

Quantités de chaleurs trouvées pour 1 molécule :

$$7,23 \quad 7,31 \quad 7,27$$

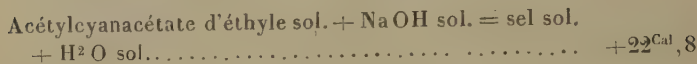
Acétylcyanacétate d'éthyle sol. + 2 Na OH diss. ($\nu = 10$)
= sel diss. ($\nu = 20$) + Na OH diss. ($\nu = 20$)..... +7,3

2° Dissolution du sel anhydre dans la soude ($\nu = 20$) :

$$-3,95 \quad -3,95$$

Ces deux réactions fournissent pour la chaleur de for-

mation du sel rapportée aux composants solides :

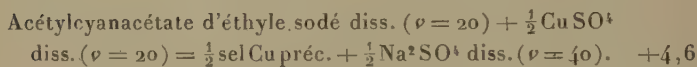


Ce nombre est inférieur de $1^{\text{Cal}}, 4$ à celui obtenu par MM. Haller et Guntz en saturant par la soude l'éther mis en liberté de son sel de baryte depuis environ 5 minutes (*voir* p. 115).

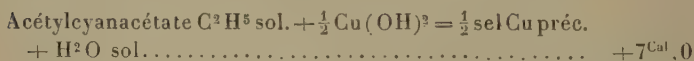
3° Double décomposition avec le sulfate de cuivre.

Le mélange des dissolutions au $\frac{1}{20}$ d'acétylcyanacétate d'éthyle et de sulfate de cuivre a dégagé pour 1 équivalent :

$$+ 4^{\text{Cal}}, 48 \qquad + 4^{\text{Cal}}, 70$$



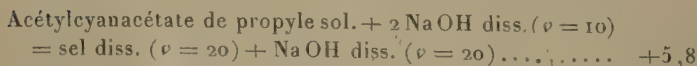
Au moyen des réactions 1° et 3°, on calcule la chaleur de formation du sel de cuivre



IV. — Acétylcyanacétate de propyle.

1° Chaleur de dissolution d'une molécule d'éther solide dans 2 molécules de soude ($\nu = 10$) :

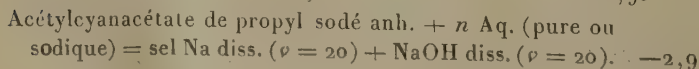
$$5, 68 \qquad 5, 89 \qquad 5, 75$$



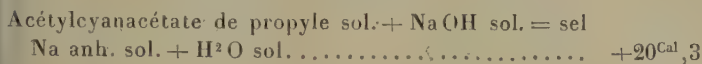
2° Chaleur de dissolution du sel de soude anhydre :

$$\text{Dans la soude au } \frac{1}{20} \dots\dots\dots - 2, 95$$

$$\text{Dans l'eau pure } \dots\dots\dots - 2, 93$$

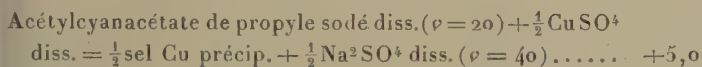


Il en résulte, pour chaleur de formation du sel anhydre rapportée aux composants solides :

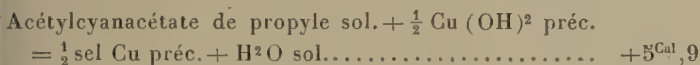


3° Le mélange des dissolutions d'acétylcyanacétate de propyle sodé et de sulfate de cuivre a donné pour 1 équivalent dans 20^l :

$$+4,92 \qquad +5,04$$



Les réactions 1° et 3° donnent :



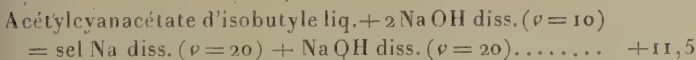
V. — Acétylcyanacétate d'isobutyle.

Il m'a été impossible de solidifier cet éther et les chaleurs de formation des sels ne peuvent être rapportées qu'à l'état liquide.

1° La dissolution de l'éther liquide dans la soude en excès a dégagé pour 1 molécule :

$$11,47 \qquad 11,55 \qquad 11,45$$

J'admettrai la valeur moyenne 11,5 :

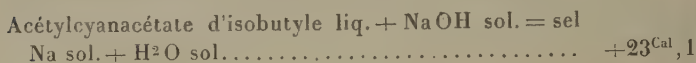


2° Chaleur de dissolution du sel anhydre dans la soude au $\frac{1}{20}$.

Trois expériences, faites en dissolvant dans la soude au $\frac{1}{20}$ des poids d'acétylcyanacétate d'isobutyle anhydre voisins du poids calculé pour une solution au $\frac{1}{20}$, ont donné

des effets thermiques négligeables, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs expérimentales. La chaleur de dissolution du sel anhydre peut donc être considérée comme nulle.

On calcule pour la chaleur de formation du sel de soude à partir de l'éther liquide, les autres corps solides :

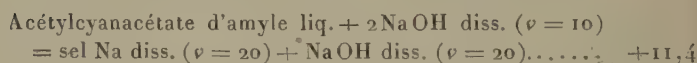


VI. — Acétylcyanacétate d'amyle (de fermentation).

Pour cet éther, comme pour le précédent, la chaleur de formation du sel ne peut être mesurée qu'à partir de l'état liquide.

1° Dissolution de l'éther liquide dans la soude en excès :

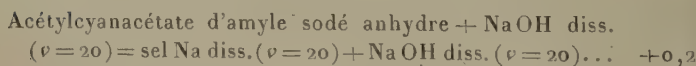
$$\begin{array}{ccc} 11,37 & 11,49 & 11,42 \end{array}$$



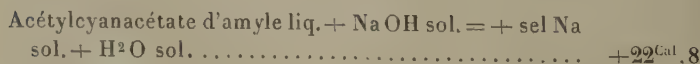
2° Chaleur de dissolution du sel de soude anhydre dans la soude au $\frac{1}{20}$.

Trois déterminations ont donné pour une molécule dans 20 litres :

$$\begin{array}{ccc} + 0,27 & + 0,24 & + 0,19 \end{array}$$



Ces deux déterminations donnent la chaleur de formation du sel de soude à partir de l'acétylcyanacétate d'amyle liquide :



Si l'on veut comparer les chaleurs de neutralisation de

ces deux éthers à celles de leurs homologues inférieurs solides, il est nécessaire d'ajouter à ces dernières les chaleurs de fusion des éthers correspondants, voisines de 3^{Cal} d'après la règle de Van' t Hoff-Raoult (*voir* Chaleurs de combustion).

On voit alors que dans les éthers acylcyanacétiques, comme dans les acides gras carboxylés, la chaleur de neutralisation décroît à mesure que le poids moléculaire s'élève.

Au point de vue de l'affinité, ces éthers sont des acides notablement plus énergiques que l'acide acétique, et à peu près du même ordre que l'acide formique. On a, en effet, pour chaleurs de formation des acétates et des formiates dans les mêmes conditions :

Acétate de soude.....	18,3	Formiate de soude....	22,3
Acétate de cuivre.....	4,3	Formiate de cuivre...	5,4

CHAPITRE VI.

MESURE DES CONDUCTIBILITÉS.

La détermination de l'affinité dans la théorie électrolytique repose sur un principe différent de celui qui sert de base à la Thermochimie. On admet que l'acide AH est partiellement dissocié au sein du dissolvant en ions A et H , une base en ions B et OH , un sel en ions A et B . L'affinité de l'acide pour la base est due à peu près uniquement à la tendance que possède l'ion H de l'acide à se combiner à l'ion OH de la base pour reconstituer l'eau H^2O ; en sorte que l'affinité dépend très peu des composants A et B du sel, mais presque en totalité du nombre d'ions H et OH qui se trouvent en présence.

Le rapport, entre le nombre de molécules dissociées et

le nombre de molécules totales, représente le degré ou *coefficient* de dissociation et constitue le facteur principal de l'équilibre.

La mesure du coefficient de dissociation au moyen de la conductibilité repose sur cette hypothèse que les ions sont seuls capables de conduire l'électricité, à l'exclusion des molécules intactes : le coefficient de dissociation m pour la dilution ν devient alors égal au rapport entre la conductibilité moléculaire à cette dilution ν , et la conductibilité moléculaire limite

$$m = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}.$$

m est ainsi, par définition, compris entre 0 et 1. Pour un même corps, m dépend de la dilution et ne permettrait de comparer les acides ou les bases que sous une dilution choisie arbitrairement.

M. Ostwald a cherché à repérer l'affinité par les valeurs que prendrait une fonction de m et de ν indépendante de la dilution ν . Après avoir essayé quelques formules empiriques, M. Ostwald et ses élèves ont constaté que pour la plupart des acides et des bases monovalents, la fonction $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}$ reste sensiblement constante, quelle que soit la dilution. C'est la valeur de cette constante qui a été adoptée pour repérer l'affinité dans cette théorie. Pratiquement, on prend un nombre 100 fois plus grand :

$$K = 100 \frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}.$$

La formule $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m} = K$ peut se déduire de la loi des masses actives par des considérations théoriques extrêmement simples, qui représentent l'inverse de cette constante comme une sorte de coefficient d'affinité au sein de l'eau entre les ions A et H, ou B et OH résultant de la dissociation de l'acide ou de la base.

Cette formule se vérifie bien pour la plupart des acides organiques monovalents qui ne sont ni trop faibles comme les phénols, ni trop forts comme l'acide trichloracétique; elle ne se vérifie plus dès que les valeurs de m deviennent voisines de leurs limites 0 ou 1; c'est-à-dire pour les acides inorganiques et pour quelques acides organiques à partir d'une certaine dilution (acide dichloracétique). Elle s'applique également aux bases avec les mêmes restrictions, mais ne s'applique plus ni aux sels dissous dans l'eau, ni aux solutions faites dans d'autres dissolvants, tels que l'alcool ou l'acide formique. Ces discordances, que ne prévoit pas la théorie, ne permettent guère d'attribuer la constance de l'expression $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}$ dans les limites précédentes, qu'à une propriété particulière de la fonction $y = \frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}$, m restant une fonction inconnue de ν ; cette constance est néanmoins un fait expérimental vérifié par M. Ostwald et ses élèves, par M. D. Berthelot, avec plus de 300 *acides carboxylés*, par M. Bader ⁽¹⁾ et par M. Walden ⁽²⁾, avec les *phénols substitués* et les *amides substituées* à caractère acide, par M. Trübsbach ⁽³⁾ et par M. P.-Th. Muller ⁽⁴⁾ avec les *oximes* et les dérivés *isonitrosés*.

Pour les acides monovalents, la valeur de μ_∞ nécessaire au calcul de m se déduit très simplement et sans nouvelle hypothèse de la conductibilité du sel de soude. Soit en effet α' la vitesse de transport de l'anion déterminée comme je l'ai indiqué, α la vitesse de transport de l'hydrogène; la conductibilité moléculaire μ_∞ de l'acide est

(1) BADER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. VI.

(2) WALDEN, *Ibid.*, t. VIII, p. 484.

(3) TRÜBSBACH, *Ibid.*, t. XVI, p. 726.

(4) P.-TH. MULLER, *Congrès de Bordeaux pour l'avancement des sciences*, 1895.

fournie par la loi des modules : $\mu_{\infty} = a + a'$. On adopte pour a , vitesse de transport de l'hydrogène, le nombre 344 (l'ohm étant pris pour unité de résistance). Cette méthode est la seule rigoureuse.

Cependant, lorsqu'il sera impossible d'étudier un sel en solution aqueuse, on obtiendra encore une valeur suffisamment approchée de μ_{∞} , soit en admettant la constance de l'expression $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}$, et égalant les valeurs obtenues dans deux expériences à des dilutions différentes, soit plus simplement par comparaison avec un autre acide contenant le même nombre d'atomes. M. Ostwald a remarqué, en effet, que la valeur de μ_{∞} ne dépend sensiblement plus que du nombre d'atomes constituant la molécule, lorsque ce nombre atteint environ 15. M. Bredig a confirmé ce fait en changeant un peu les premiers nombres donnés par M. Ostwald; la règle suffit, en tous les cas, à calculer une valeur de μ_{∞} approchée à 1 ou 2 unités, et bien suffisante pour le calcul de K.

Dans la classe des acides méthéniques et méthiniques, il n'existait qu'un très petit nombre de mesures.

M. Walden (1) avait étudié accessoirement la conductibilité de l'éther *o*-nitrobenzoylmalonique, et montré qu'il suivait la loi d'Ostwald $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m} = K$, le coefficient d'affinité K étant égal à 0,0208.

Le même auteur avait également mesuré la conductibilité de l'éther acétylacétique *commercial* et de l'éther éthylacétylacétique; il avait trouvé :

Pour l'éther acétylacétique *commercial*,

$$\mu_{128} = 1,18; \quad \mu_{256} = 1,20;$$

(1) WALDEN, *Ber.*, t. XXIV, 1, 1891, p. 2025.

Pour l'éther éthylacétylacétique,

$$\mu_{128} = 0,068; \quad \mu_{256} = 0,070.$$

Dans un Mémoire publié récemment, M. Trübsbach ⁽¹⁾ a étudié l'acide barbiturique et quelques-uns de ses dérivés.

J'ai employé pour ces mesures la même méthode que j'ai déjà décrite à propos des sels : la conductibilité était mesurée à 25° en inverses d'ohms avec le dispositif de Kohlrausch.

La correction de l'eau devient très incertaine dans le cas des acides. Le plus souvent, en effet, l'eau doit sa conductibilité à des traces d'ammoniaque et la neutralisation de cette base par une portion de l'acide diminue à la fois la conductibilité de l'eau et la concentration de l'acide. La conductibilité mesurée C est par suite trop faible, mais comme on l'attribue à une concentration V trop forte, il peut y avoir compensation entre ces deux erreurs et en tous les cas on ne peut rien dire sur la variation du produit $\mu = CV$. J'ai donc préféré négliger complètement la correction de l'eau.

L'altération par l'eau d'un grand nombre des acides que j'ai étudiés ne permettait ni de chauffer ni d'abandonner longtemps les solutions; aussi les mesures n'ont été commencées qu'à des dilutions suffisantes pour que la dissolution soit complète à 25° en moins d'un quart d'heure.

Les chiffres romains placés devant les noms chimiques sont les numéros donnés à ces corps dans la première Partie de ce travail (Chap. I et II).

(¹) TRÜBSBACH, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XVI, 1895, p. 717.

II. — *n*. Butyrylcyanacétate de méthyle.

$$a' = 28,4.$$

$$\mu_{\infty} = 28,4 + 344 = 372.$$

ν	128	256	512	1024
$\mu\left(\frac{1}{\omega}\right)$...	91,8	121,6	156,9	195,0
K.....	0,063	0,062	0,060	0,056

La première solution $\nu = 128$, abandonnée à 25°, a donné :

Après 30 minutes.....	$\mu_{128} = 91,8$
» 1 heure 30 minutes.....	91,1
» 6 heures.....	89,1
» 12 heures.....	86,8

Si l'on porte les temps en abscisses et les valeurs μ_{128} en ordonnées, on obtient sensiblement une droite qui coupe l'axe du temps 0 au point $\beta_{128} = 92,2$ environ; cette diminution de la conductibilité explique la décroissance des valeurs trouvées pour K; en admettant la valeur $\mu_{128} = 92,2$ la valeur de K n'est pas changée :

$$K = 0,063.$$

III. — Isobutyrylcyanacétate de méthyle.

$$a' = 28,2.$$

$$\mu_{\infty} = 28,2 + 344 = 372.$$

ν	512	1024
$\mu\left(\frac{1}{\omega}\right)$	147,0	188,7
K.....	0,050	0,050

$$K = 0,050.$$

XV. — Isovalérylcyanacétate de méthyle.

J'admettrai pour μ_{∞} la même valeur que dans le cas précédent :

$$\mu_{\infty} = 372.$$

Il a été impossible de dissoudre intégralement, même après une heure, 0^g,0382 de cet éther dans 100^{cm³} d'eau, ce qui aurait donné la solution $\nu = 1024$. J'ai agité un excès de valérylcyanacétate de méthyle en poudre avec 500^{cm³} d'eau, j'ai essoré la solution dans des appareils parfaitement lavés et j'ai dosé par un titrage alcalimétrique à la phénolphtaléine la quantité d'acide dissous; elle correspondait à une molécule dans 529^l. Par une dilution convenable j'ai obtenu la solution $\nu = 1024$:

ν	529	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	168,6	206,7
K.....	0,070	0,068

XIII. — Acétylcyanacétate d'éthyle.

α' (dédit du sel de soude) = 29,8, d'où $\mu_{\infty} = 374$.

ν	64	128	256	512	1024
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$.	68,9	91,7	123,0	155,0	192,3
K. ...	0,064	0,062	0,063	0,058	0,053

$$K = 0,064.$$

IV. — Acétylcyanacétate de propyle.

$$\alpha' = 28,5; \quad \mu_{\infty} = 372.$$

ν	128	256	512	1024
$\mu\left(\frac{1}{\omega}\right)$	89,4	118,0	152,0	191,2
K.....	0,059	0,057	0,055	0,052

$$K = 0,060.$$

V. — Acétylcyanacétate d'isobutyle.

$$\alpha' = 28,3; \quad \mu_{\infty} = 372.$$

ν	512	1024
$\mu\left(\frac{1}{\omega}\right)$	164,8	201,9
K.....	0,069	0,063

La conductibilité de la première solution $\nu = 512$ décroît avec le temps.

Après 2 heures à 25°.....	$\mu_{512} = 159,6$
» 12 »	143,2

Une élévation de température produit une décroissance incomparablement plus rapide : la même solution $\nu = 512$ chauffée pendant 1 heure 45 minutes au bain-marie à 100°, puis ramenée au volume primitif à 25°, a donné

$$\mu_{512} = 45,3.$$

VI. — Acétylcyanacétate d'amyle.

On peut admettre, d'après le nombre d'atomes,

$$\mu_{\infty} = 372.$$

Ce produit est à peu près insoluble dans l'eau et les mesures ne peuvent être regardées que comme des indications approximatives :

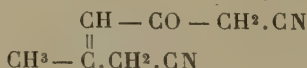
ν	1024	2048
$\mu\left(\frac{1}{\omega}\right)$	196,4	270,8
K.....	0,057	0,056

CONCLUSIONS.

La conductibilité de cette série d'acylcyanacétates donne lieu aux remarques suivantes :

1° Les valeurs de l'expression $\frac{1}{\nu} \frac{m^2}{1-m}$ ne restent pas constantes, mais vont en décroissant à mesure que la dilution augmente. La variation est cependant assez faible pour qu'elle puisse être attribuée à l'action de l'eau qui produit également une décroissance, progressive avec le temps, dans la conductibilité d'une même solution.

Les recherches de M. Held (1) ont montré que les acétylcyanacétates de méthyle et d'éthyle étaient décomposés par une longue ébullition avec l'eau en donnant un anhydride de la cyanacétone : l'oxyde de méesityle dicyané



composé dont la réaction acide est extrêmement faible. La formation lente de ce corps au sein des dissolutions aqueuses explique la décroissance des conductibilités.

On observe de plus qu'une solution saturée d'un acylcyanacétate, maintenue à 25° en présence d'un excès du même éther, conserve une conductibilité constante, indépendante du temps; on peut en conclure qu'il ne se

(1) HELD, *Thèse de doctorat*, p. 53.

forme pas du tout d'acide acétique, car celui-ci augmenterait la conductibilité de la solution. La décomposition a donc lieu suivant la règle de Claisen : le radical carboxéthyle CO^2R se sépare le premier.

Pour étudier spécialement la constance de l'expression $\frac{1}{v} \frac{m^2}{1-m}$ dans les éthers acylcyanacétiques, il serait indispensable de changer le mode opératoire habituel et de faire séparément chacune des solutions $v = 64, \dots, 1024$ au moment même des mesures, au lieu de les obtenir par dilutions successives d'une même solution primitive. Mon but étant simplement de classer ces acides d'après leur constante de conductibilité, je n'ai pas cru devoir m'astreindre à une série aussi longue de manipulations.

2° Les acétylcyanacétates alcooliques ont toujours une constante d'affinité électrolytique plus petite que les acylcyanacétates de méthyle leurs isomères.

Autrement dit, la substitution de CH^3 à H à partir de l'acétylcyanacétate de méthyle diminue l'affinité électrolytique d'une quantité plus grande quand elle se produit dans le radical carboxéthyle que lorsqu'elle se produit dans le radical acétyle.

3° Dans les acylcyanacétates de méthyle, l'affinité électrolytique va en décroissant pour les trois premiers termes à mesure que le poids moléculaire s'accroît; elle se relève légèrement pour le quatrième terme l'isovalérylcyanacétate de méthyle dont le radical acyl contient le groupe C^4H^9 . Dans les acétylcyanacétates alcooliques, l'affinité électrolytique décroît également pour les trois premiers termes et se relève pour le quatrième terme, qui contient le radical C^4H^9 dans le groupe éther. Les solubilités de l'isovalérylcyanacétate de méthyle et de l'acétylcyanacétate d'amyle sont si faibles qu'on ne peut compter sur l'exactitude absolue des mesures, et affirmer l'augmentation de conductibilité pour ces deux termes; il faut

cependant remarquer que des irrégularités semblables pour les homologues de l'acide acétique ont déjà été signalées par M. Ostwald et confirmées par M. Franke⁽¹⁾. La constante de conductibilité K de l'acide isovalérique est supérieure à celle des acides butyrique et propionique.

Enfin, la constante d'affinité de l'isobutyrylcyanacétate de méthyle est inférieure à celle du *n*-butyryl, de même que la constante de l'acide isobutyrique est inférieure à celle de l'acide butyrique normal.

Je rappellerai ici, pour servir de termes de comparaison, les constantes électrolytiques de différents acides carboxylés homologues de l'acide acétique.

Acide formique.....	$K = 0,0214$
» acétique.....	0,00180
» propionique.....	0,00134
» <i>n</i> -butyrique.....	0,00152
» isobutyrique.....	0,00143
» <i>n</i> -valérique.....	0,00150
» isovalérique.....	0,00167

On voit qu'au point de vue des conductibilités comme au point de vue des chaleurs de neutralisation les éthers acylecyanacétiques sont des acides plus énergiques que l'acide acétique. En fait, l'insolubilité de ces acides permet cependant qu'ils soient déplacées par l'acide acétique dans leurs sels dissous.

Parmi les acides méthiniques, j'ai également essayé d'étudier l'éther diacétylacétique et l'acétylmalonate d'éthyle, mais la conductibilité s'est trouvée augmenter avec une telle rapidité qu'il était impossible d'obtenir deux mesures consécutives concordantes. Dans ces conditions,

(1) FRANKE, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XVI, 1895, p. 482.

les nombres n'ont aucune valeur absolue, mais ils offrent cependant un certain intérêt, car ils représentent *la plus grande valeur* que l'on puisse attribuer à la conductibilité de ces éthers.

Je désignerai par t le temps écoulé depuis l'addition de l'eau.

X. — Acétylmalonate d'éthyle.

$$\nu = 128.$$

t (min.)	15	25	35	45	50
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	13,7	15,6	16,3	16,9	17,3

On peut en conclure

$$\mu_{128} < 13,7.$$

XI. — Diacétylacétate d'éthyle.

$$\nu = 128.$$

t (min.)	15	25	30	35	45
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$	4,47	5,31	5,57	6,0	6,9

$$\mu_{128} < 4,47.$$

M. James a fait une étude suivie de la décomposition de cet éther en solution aqueuse et a signalé sa transformation rapide en acide acétique.

La conductibilité de l'acide acétique à la même dilution ($\nu = 128$) donne $\mu = 18,01$, c'est-à-dire est plus grande que celle des éthers précédents; la formation d'acide acétique permet donc d'expliquer l'accroissement rapide de la conductibilité; peut-être même y a-t-il, en outre, saponification partielle de l'éther provenant de cette première décomposition.

Les mesures thermochimiques de MM. Haller et Guntz avaient caractérisé l'éther cyanomalonique comme un acide plus énergique que les acides carboxylés ordinaires; il était intéressant d'en mesurer la conductibilité.

XVIII. — Cyanomalonate d'éthyle.

$$\alpha' = 26,8; \quad \mu_{\infty} = 344 + 26,8 = 371.$$

ν	64	128	256	512	1024	2048
$\mu \left(\frac{1}{\omega} \right)$..	281,2	312,53	327,6	339,9	351,7	350,2
K.....	3,71	3,50	»	»	»	»

Au delà de $\nu = 128$, les valeurs de K ne sont plus concordantes; on observe ici le même fait que pour l'acide dichloracétique : la formule cesse d'être applicable quand le rapport $\frac{\mu_{\nu}}{\mu_{\infty}}$ est voisin de 1. La conductibilité moléculaire est même assez voisine de sa limite pour qu'il soit possible de déterminer graphiquement μ : en portant en abscisses les valeurs de ν et en ordonnées les valeurs correspondantes de μ on obtient une courbe nettement asymptote à $\mu = 371$. Le dernier point $\mu_{2048} = 350,2$ doit être négligé, il montre l'influence des impuretés de l'eau à ces dilutions extrêmes.

ACIDES MÉTHÉNIQUES.

Un certain nombre de dérivés méthéniques sont de véritables acides, faisant effervescence avec les carbonates. Mais la plupart présentent de grandes difficultés de préparation ou de purification, et il serait illusoire de déterminer leurs constantes physiques. J'ai limité mes recherches à ceux d'entre eux qui ont déjà été étudiés à d'autres points de vue.

XIX. — Cyanacétate de méthyle.

$$\nu = 32; \quad \mu = 0,331.$$

$$\nu = 64; \quad \mu = 0,407; \text{ après une heure, } 0,609.$$

XXI. — Acétylacétone.

$\mu_{\infty} = 378$ d'après le nombre d'atomes.

	32	64	128	256	512	1024
,850	2,706	3,713	5,087	6,901	9,329	11,809
,00015	0,00015	0,00015	0,00014	0,00013	0,00012	0,00010

$$K = 0,00015.$$

Les quatre premières mesures donnent la même valeur de K , et cette constante est environ dix fois plus faible que celle de l'acide acétique.

Aux dilutions plus fortes où la conductibilité devient du même ordre que celle de l'eau, les valeurs de K vont en décroissant. Il faut attribuer cette décroissance soit aux erreurs expérimentales provenant des dilutions successives, soit au fait général rappelé précédemment, que l'expression $\frac{m^2}{1-m}$ ne reste plus proportionnelle à ν pour les acides très faibles.

On ne peut plus invoquer la décomposition de l'acétylacétone par l'eau : les recherches de M. Combes ont en effet montré que ce corps possède en présence de l'eau une stabilité absolue. J'ai vérifié que la conductibilité de la solution, $\nu = 64$, restait exactement la même après une demi-heure, 2 jours et 15 jours.

La conductibilité de l'acétylacétone est beaucoup plus faible que celle des acides carboxylés isomériques qui ont été étudiés.

Acide angélique.....	K = 0,00501
Acide tiglique.....	0,000957
Acide méthylèmonocarboxylique.....	0,00182

Je reviendrai sur ce fait à propos des chaleurs de combustion.

Pour les dérivés méthéniques suivants, la conductibilité était toujours du même ordre de grandeur que celle de l'eau pure et il devenait inutile d'en faire une étude complète.

XXII. — Acétylacétate de méthyle.

(Produit commercial.)

$$\mu_{34} = 1,866; \quad \mu_{128} = 2,486.$$

L'acétylacétate de méthyle purifié, comme je l'ai indiqué, a donné une conductibilité sensiblement nulle

$$\mu_{64} = 0,27.$$

XXIII. — Acétylacétate d'éthyle.

Walden avait trouvé pour un produit commercial

$$\mu_{128} = 1,18 \text{ en siemens,}$$

soit $\mu_{128} = 1,25$ en ohms.

J'ai obtenu avec un produit commercial rectifié à la pression atmosphérique (175°-177° sous 748^{mm})

$$\mu_{64} = 1,976; \quad \mu_{128} = 2,63.$$

Après rectification dans le vide, la conductibilité était sensiblement nulle

$$\mu_{64} = 0,367.$$

Les acétylacétates du commerce contiennent très probablement de l'acide déhydracétique formé lors des distil-

lations à l'air libre, et de l'acétique provenant de l'action de l'air humide sur ces éthers conservés dans des flacons ordinaires.

XXIV. — Malonate de méthyle.

$$\mu_{64} = 0,517; \quad \mu_{128} = 0,669$$

XXVII. — Malonitrile.

$$\mu_{64} = 0,394; \text{ après 15 heures, } 0,659.$$

Pour tous ces dérivés méthéniques, la conductibilité augmente avec le temps; cet accroissement ne peut être attribué qu'à une saponification lente des fonctions éthers, ou à une transformation des nitriles en sels ammoniacaux par hydratation. Comme la conductibilité reste extrêmement faible, on ne peut affirmer quelle ne soit due en majeure partie à cette action secondaire de l'eau, et il n'est possible de tirer aucune conséquence de ces nombres.

Il serait illusoire de chercher à classer ces dérivés d'après leur conductibilité, qu'une trace d'impureté suffit à changer dans le rapport de 1 à 6.

Les dérivés méthiniques, au contraire, peuvent être classés d'après leur conductibilité. En remarquant que les premiers termes des séries homologues ont toujours des constantes d'affinité voisines (sauf quelquefois le premier), on peut ranger les dérivés méthiniques d'après leur acidité décroissante dans l'ordre suivant :

- | | |
|--------------------------------|--|
| I. Éthers cyanomaloniques..... | $\text{CN} - \text{CH} \begin{cases} \text{CO}^2 \text{ R} \\ \text{CO}^2 \text{ R} \end{cases}$ |
| II. » acylecyanacétiques..... | $\text{CN} - \text{CH} \begin{cases} \text{CO} \text{ R} \\ \text{CO}^2 \text{ R} \end{cases}$ |
| III. » acylmaloniques..... | $\text{R.CO} - \text{CH} \begin{cases} \text{CO}^2 \text{ R} \\ \text{CO}^2 \text{ R} \end{cases}$ |
| IV. » diacylacétiques..... | $\text{R.CO} - \text{CH} \begin{cases} \text{CO} \text{ R} \\ \text{CO}^2 \text{ R} \end{cases}$ |

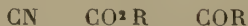
Les deux premières classes d'éthers, pour lesquels on a déterminé la chaleur de neutralisation, sont également rangées dans le même ordre d'après leur affinité thermique.

Si l'on compare les éthers I et III dérivés de l'éther malonique, ou les éthers II et IV dérivés de l'éther acétylacétique, on voit que le radical méthyl-nitrile CN augmente l'acidité beaucoup plus que les radicaux acyls CO.R.

Si l'on compare les groupes I et II dérivés de l'éther cyanacétique, ou III et IV dérivés de l'éther acétylacétique, on en conclut que le groupe CO²R est plus négatif que le groupe COR.

Enfin, en considérant les types d'éthers II et III comme dérivant de l'éther acétylacétique, on voit que le groupe CN est plus négatif que le groupe CO²R.

Ces considérations permettent de classer ces trois radicaux dans l'ordre suivant :

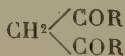


Si ces radicaux ont une influence spécifique, indépendante de la molécule, cet ordre subsistera dans les différents composés méthéniques qu'ils peuvent former.

Le cyanoforme CH(CN)³, dont M. Schmidtman vient de préparer les sels (¹), se trouverait ainsi le plus acide des dérivés méthéniques et les tricétones CH(COR)³, seraient les plus faibles.

L'hypothèse qui servirait de base à ce classement ne semble pas tout à fait légitime.

On constate en effet que dans les dérivés méthéniques l'ordre de négativité des trois radicaux précédents n'est plus le même : la benzoylacétone et l'acétylacétone



(¹) SCHMIDTMANN, *Ber.*, t. XXIX, 1896, p. 1171.

se trouvent indubitablement parmi les dérivés méthéniques les plus acides, alors qu'on devrait les classer comme les dérivés les moins acides. La mesure des conductibilités ne permet pas, ainsi que je l'ai montré, de classer les composés méthéniques, et, d'autre part, les chaleurs de neutralisation n'ont été déterminées que pour un trop petit nombre d'entre eux.

Au point de vue chimique, la facilité avec laquelle l'hydrogène peut être remplacé par un métal est sensiblement la même pour les éthers acétylacétiques et cyanacétiques; le malonitrile semble cependant se prêter moins facilement à une substitution métallique. Ces considérations classeraient les radicaux précédents dans l'ordre inverse COR , CO^2R , CN , pour les dérivés méthéniques.

Peut-être l'irrégularité que présentent les dérivés méthéniques est-elle due à la présence de deux atomes d'hydrogène qui, *avant la substitution*, doivent vraisemblablement être équivalents. Peut-être aussi l'acétylacétone possède-t-elle une constitution spéciale; les mesures précédentes apportent un argument en faveur de cette hypothèse: elles montrent que l'acétylacétone possède à la dilution de 128^l une conductibilité supérieure à celle de l'éther diacétylacétique; en conservant à ces corps les formules



on ne s'expliquerait pas comment l'introduction du radical carboxéthyle a pu diminuer l'acidité dans ce cas particulier.

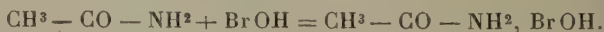
(A suivre.)

SUR LES AMIDES HYPOCHLOREUX, HYPOBROMEUX ET HYPOIODEUX ;

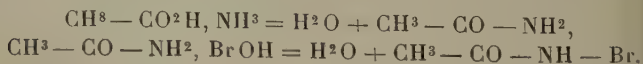
Par M. ÉTIENNE BOISMENU.

INTRODUCTION.

Les corps qui font l'objet du présent Mémoire ont, pour la plupart, été étudiés déjà sous les noms d'amides *chlorés, bromés et iodés* à l'azote. Aussi mes recherches n'ont-elles pas eu pour but de préparer des corps nouveaux, mais bien d'élucider la nature de corps antérieurement obtenus. Elles ont pour point de départ un travail de M. François (1) établissant que l'acide hypobromeux libre et l'acétamide se combinent molécule à molécule pour donner un hypobromite d'acétamide, identique à l'acétamide bromé hydraté d'Hofmann :



Ce sel hypobromeux donnant naissance, par perte d'une molécule d'eau, à l'acétamide bromé anhydre, il s'ensuit que ce dernier est, par son mode de génération, un amide secondaire mixte : acétique et hypobromeux. Il dérive, en effet, de l'hypobromite d'acétamide, de la même manière qu'un amide primaire dérive du sel ammoniacal correspondant :



Partant de cette expérience fondamentale de M. François, je me suis attaché à préparer, par combinaison

(1) M. FRANÇOIS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. 143, 1909, p. 173, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série t. XXIX, 1909, p. 145.

directe de l'acide hypobromeux et des amides, des hypobromites d'amides, dans le but de les transformer, par déshydratation, en amides hypobromeux. On verra, dans la suite que, sauf dans le cas de l'acétamide, je n'ai pu obtenir d'hypobromite. Il s'est toujours formé directement le composé anhydre correspondant.

Après avoir préparé quelques amides hypobromeux, je me suis demandé s'il n'était pas possible d'obtenir des composés iodés analogues, c'est-à-dire des amides hypoiodieux. Ces corps sont difficiles à préparer et très instables. Ils se forment quand on fait réagir l'iode sur les amides, en présence d'oxyde jaune de mercure ou d'oxyde d'argent; par conséquent, leur formation semble devoir être précédée d'une production d'acide hypoiodieux. Les propriétés oxydantes de l'acétamide iodé furent remarquées par Selivanoff⁽¹⁾, qui le considéra comme un corps analogue aux iodures d'azote.

J'ai réussi à préparer quelques-uns de ces intéressants composés que le mode de formation et les propriétés plaçant incontestablement parmi les amides hypoiodieux. Enfin, j'ai voulu vérifier que les amides chlorés à l'azote formaient bien aussi, parallèlement aux amides hypobromeux et hypoiodieux, une classe d'amides hypochloreux. Dans l'étude de ces derniers corps, j'ai été amené à isoler les corps nouveaux renfermant dans leur molécule des atomes de chlore actif, des amides dichlorés à l'azote, c'est-à-dire des amides dihypochloreux.

PARTIE THÉORIQUE.

Hofmann⁽²⁾, en faisant réagir sur les amides le brome en présence de la soude ou de la potasse, obtint tous les

⁽¹⁾ SELIVANOFF, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXVI, 1893, p. 985.

⁽²⁾ HOFMANN, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 407 et 752-762.

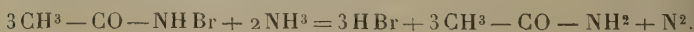
amides bromés de la série grasse, depuis l'acétamide jusqu'au stéaramide bromés. Il prépara de même quelques dérivés bromés aromatiques. En outre, il fit une étude approfondie des corps qui se forment quand on ajoute de la soude ou de la potasse à un mélange de brome et d'acétamide. Entre autres produits de la réaction, il isola l'acétamide monobromé hydraté



(qu'il transforma ultérieurement en acétamide monobromé anhydre), et l'acétamide dibromé



Hofmann considéra ces corps comme des dérivés bromés substitués. Pourtant il relate, dans son Mémoire, quelques propriétés singulières de l'acétamide monobromé. Ainsi, on y peut lire que l'ammoniaque réagit avec la plus grande énergie sur l'acétamide bromé en donnant de l'acide bromhydrique et un abondant dégagement d'azote, suivant l'équation



Avec l'aniline, il se produit une réaction qui peut aller jusqu'à l'explosion. Les produits sont l'acétamide et les dérivés substitués de l'aniline, en particulier la tribromaniline qui peut être facilement reconnue à son point de fusion (117°). De même, dit-il, les substances aromatiques semblent agir de diverses façons; ainsi, le phénol produit du tribromophénol avec régénération d'acétamide.

Comme on le voit, l'acétamide bromé se conduit, dans ces trois réactions, comme l'acide hypobromeux.

Étudiant la façon dont l'acétamide bromé se comporte vis-à-vis de la lessive de soude, Hofmann constate que le mélange de ces deux corps peut rester des heures en contact, sans subir de changement considérable, ainsi qu'on le reconnaît facilement à ce qu'une goutte de la solution,

aturée par un acide, se colore en jaune brun par suite de la mise en liberté de brome. Mais si l'on chauffe ensuite avec précaution à 60°-70° la liqueur modérément diluée (un chauffage rapide de grandes quantités de solution concentrée peut produire une réaction dangereuse), il se produit une transformation que l'on constate à ce qu'un essai ne se colore plus en jaune par addition d'acide.

Ces faits s'accordent encore parfaitement avec la nature hypobromeuse de l'acétamide bromé, puisque les solutions d'hypobromites alcalins sont relativement stables à froid, mais très instables à chaud.

Je dois encore m'arrêter, poursuit Hofmann, pour jeter un coup d'œil sur l'action de l'eau sur l'acétamide bromé.

L'eau froide et l'eau modérément chaude sont sans action; mais l'eau bouillante dégage des vapeurs brunes, et, après une ébullition poursuivie pendant longtemps, la liqueur, devenue incolore, ne contient plus que de l'acétamide et une petite quantité de méthylacétylurée.

De quelle manière, dans cette réaction, l'acétamide est-il régénéré? se demande Hofmann. Et il répond aussitôt : « Il n'est pas douteux qu'il doive se former de l'acide hypobromeux »



La mise en liberté d'acide hypobromeux fut d'ailleurs vérifiée par des déterminations quantitatives.

Quant à l'acétamide dibromé, ses propriétés rappellent également celles de l'acide hypobromeux. Si l'on remarque, d'autre part, que les amides bromés sont obtenus par l'action du brome et d'un alcali, c'est-à-dire, en réalité, d'un hypobromite alcalin ⁽¹⁾ sur les amides,

(1) HOOGEWERFF et VAN DORP, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. V, 1886, p. 252.

il n'y a rien que de très naturel à admettre que ce sont des dérivés de l'acide hypobromeux. Cette hypothèse a d'ailleurs été émise plus tard par Selivanoff⁽¹⁾, qui appuya son opinion sur le mode de préparation des amides bromés (analogue à celui des hypobromites) et sur la propriété que possèdent ces corps, agissant sur une solution acétique d'iodure de potassium, de mettre en liberté deux atomes d'iode, ce qui ne peut s'expliquer que si l'on admet la formation intermédiaire d'une molécule d'acide hypobromeux.

Pour justifier son hypothèse, il voulut montrer d'une façon plus frappante l'origine hypobromeuse de l'acétamide bromé, et il fut ainsi amené à préparer ce corps en faisant agir une bouillie aqueuse d'oxyde jaune de mercure sur un mélange de brome et d'acétamide.

Or, il est indiscutable que, dans cette opération, il se forme de l'acide hypobromeux, puisqu'elle utilise la réaction même qui a permis à Balard de découvrir l'acide hypobromeux.

Pour élucider définitivement la question, M. François⁽²⁾ entreprit de montrer, tant par la synthèse que par l'analyse, que l'acétamide bromé est un amide de l'acide hypobromeux. Il fallut d'abord, pour obtenir ce résultat, trouver un moyen de préparer une solution d'acide hypobromeux pur, car il était impossible de songer à employer le procédé à l'oxyde de mercure, qui donne une solution contenant une forte proportion de mercure. M. François y parvint en appliquant la technique suivante :

On dissout 17^g d'azotate d'argent dans 200^{cm³} d'eau, on ajoute un excès de lessive de soude, qui précipite l'oxyde

⁽¹⁾ SELIVANOFF, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXV, 1892, p. 3617, et t. XXVI, 1893, p. 423.

⁽²⁾ FRANÇOIS, *loc. cit.*

d'argent, on lave cet oxyde une dizaine de fois par décantation, on le recueille sur un entonnoir garni d'un tampon de coton et on le laisse égoutter.

On place dans un flacon émeri 50^{cm³} d'eau, on ajoute une dizaine de gouttes de brome, on agite pour dissoudre et l'on additionne d'oxyde d'argent en quantité suffisante pour faire disparaître le brome. On ajoute de nouveau 10 gouttes de brome, puis de l'oxyde d'argent et ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé les trois quarts de l'oxyde.

On filtre à la trompe, sur un tampon de coton, la solution d'acide hypobromeux. Elle passe généralement colorée en jaune foncé. On l'agite de nouveau, dans un flacon propre, avec de l'oxyde d'argent jusqu'à décoloration, et l'on filtre.

On obtient ainsi une solution d'acide hypobromeux très légèrement colorée en jaune pâle, et contenant des traces de bromure d'argent, qui se déposent d'ailleurs très rapidement.

Ayant préparé, de cette manière, une solution d'acide hypobromeux pur, M. François titre cette solution au moyen de la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac. Connaissant le volume et le titre de la solution hypobromeuse, il calcule immédiatement la quantité d'acétamide capable de la saturer et, par suite, de transformer tout l'acide hypobromeux en hypobromite d'acétamide :



Cette quantité d'acétamide est pesée, puis dissoute dans 20^{cm³} d'eau; on fait alors tomber, goutte à goutte, dans cette solution, la solution d'acide hypobromeux, en agitant constamment. Chaque goutte d'acide hypobromeux produit une tache jaune, qui disparaît presque instantanément; il ne se forme pas de brome libre et les dernières traces de bromure d'argent se déposent. On filtre au papier.

La solution incolore est répartie par portion de 15^{cm}³ dans des boîtes de Petri, que l'on chauffe à 50° sous un jet d'air. Lorsque le volume du liquide est réduit à un tiers environ, on cesse de chauffer, de façon que l'évaporation se termine à une température ne dépassant pas 30°.

On obtient ainsi, sur le fond des vases de Petri, des cristaux réunis en dendrites et ayant tout à fait l'apparence du givre sur les vitres en hiver. Le rendement est sensiblement théorique.

Le produit est incolore à l'œil nu; au microscope, il se montre formé d'une seule sorte de cristaux, qui sont des lames rectangulaires très allongées, de couleur jaune pâle.

Le microscope ne permet pas d'y distinguer de corps étrangers. Comme, de plus, l'acide hypobromeux et l'acétamide, pris isolément, sont facilement volatils et que, de ce fait, ils ne peuvent souiller le produit, ce dernier peut être considéré comme pur.

Le dosage du brome actif par la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac et le dosage du brome total après transformation de l'acide hypobromeux en acide bromhydrique par l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, puis précipitation par le nitrate d'argent en présence d'acide azotique, donnent des résultats identiques, qui concordent parfaitement avec la quantité de brome que renferme l'acétamide bromé hydraté d'Hofmann.

Le dosage de l'azote permet aussi d'affirmer qu'il y a identité entre les deux corps.

De ces expériences, M. François conclut que le corps appelé par Hofmann *acétamide bromé hydraté* et auquel ce dernier auteur a attribué la formule

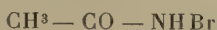


contient tout son brome à l'état actif, c'est-à-dire à l'état d'hypobromite; qu'il peut être reproduit, avec sa compo-

sition et tous ses caractères, par simple combinaison à basse température d'un mélange d'acide hypobromeux et d'acétamide, qu'on doit donc le considérer comme un hypobromite d'acétamide et lui assigner la formule



et enfin que le corps



nommé par Hofmann *acétamide bromé*, dérivant du précédent par perte d'une molécule d'eau à 50°, est un amide de l'acide hypobromeux; que, en résumé, l'acétamide bromé anhydre est un amide secondaire mixte, acétique et hypobromeux.

Pour voir si la formation d'amides hypobromeux était générale, j'ai repris l'étude de l'action de l'acide hypobromeux sur les amides.

Strecker⁽¹⁾ ayant obtenu des sels d'amides : le chlorhydrate et le nitrate d'acétamide, Nölting et Weingärtner⁽²⁾, le chlorhydrate d'acétanilide, Topin⁽³⁾ onze autres sels d'amides, tous par combinaison directe de l'acide avec l'amide, je pouvais espérer préparer les hypobromites d'amides, semblablement, par union directe de l'acide hypobromeux avec les amides. Or, on verra qu'en faisant réagir sur un amide une solution d'acide hypobromeux, je n'ai pas obtenu d'hypobromite d'amide, sauf dans le cas de l'acétamide; d'une manière générale, l'acide hypobromeux et l'amide se combinent avec élimination d'une molécule d'eau, pour donner l'amide hypobromeux corres-

(¹) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, 1857, p. 321.

(²) NÖLTING et WEINGÄRTNER, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XVIII, 1885, p. 1340.

(³) TOPIN, *Thèse de Pharmacien de 1^{re} classe*, Paris, 1894.

pendant ⁽¹⁾ :



Antérieurement à mes recherches, Lengfeld et Stieglitz ⁽²⁾ avaient remarqué que, dans la préparation des amides bromés par le procédé d'Hofmann, le rendement était considérablement accru quand on opérait à la température de la glace fondante; Slosson ⁽³⁾ avait préparé quelques anilides bromés par précipitation, au moyen de l'acide borique, de l'anilide bromé formé au sein d'un mélange d'anilide et d'hypobromite de soude; enfin, Chattaway et Orton ⁽⁴⁾ avaient préparé un grand nombre de dérivés bromés des amides et des sulfonamides aromatiques, par l'action d'un hypobromite alcalin ou du mélange de brome et d'oxyde de mercure sur ces amides.

Le premier amide iodé à l'azote fut préparé par Bunge ⁽⁵⁾, en faisant réagir le succinimide argentique sur une solution d'iode dans l'acétone absolument pure : c'est le succinimide iodé. On peut remplacer l'iode de ce composé par l'hydrogène ou par les métaux, mais non par les radicaux organiques.

Selivanoff obtint plus avantageusement le même corps en employant le succinimide mercurique et une solution d'iode dans l'éther acétique chimiquement pur.

⁽¹⁾ E. BOISMENU, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 678.

⁽²⁾ LENGFELD et STIEGLITZ, *American chemical Journal*, t. XV, 1893, p. 215.

⁽³⁾ SLOSSON, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXVIII, 1895, p. 3265.

⁽⁴⁾ CHATTAWAY et ORTON, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXII, 1899, p. 3753; *Journal of the chemical Society*, t. LXXII, 1900, p. 134, 789, 797; t. LXXIX, 1901, p. 271, 461, 816; t. LXXXI, 1902, p. 814 et 984; t. LXXXVII, 1905, p. 145.

⁽⁵⁾ BUNGE, *Liebig's Annalen der Chemie*, supplément, t. VII, 1869-1870, p. 119.

La solution aqueuse de succinimide iodé est douée de propriétés décolorantes et donne avec l'acétanilide un dérivé iodé substitué dans le noyau benzénique. Agissant sur l'iodure de potassium, elle en libère de l'iode; en présence de bioxyde de baryum, il y a dégagement d'oxygène.

De ces réactions, Selivanoff déduisit que, au contact de l'eau, le succinimide iodé se dédoublait probablement en acide hypoiodeux et succinimide; l'acide hypoiodeux se décomposerait ensuite très rapidement, ce qui expliquerait le dépôt d'iode que l'on observe.

Un deuxième composé analogue fut obtenu par Selivanoff ⁽¹⁾ dans l'action de l'acétamide mercurique sur une solution d'iode dans l'éther acétique chimiquement pur. La solution, évaporée à la température ordinaire, donne, d'après Selivanoff, des cristaux d'acétamide iodé et de l'iodure mercurique. Les deux corps sont séparés par de nombreuses cristallisations, mais on conçoit que ce mode de préparation entraîne la perte de beaucoup d'acétamide iodé ⁽²⁾.

J'ai répété les expériences de Selivanoff, dans le but d'obtenir de l'acétamide iodé, mais je n'ai pu parvenir à préparer, par cette méthode, un corps exempt de mercure.

Pour faire la démonstration du caractère hypoiodeux des amides iodés que j'ai étudiés, il eût été désirable de les préparer en combinant, à basse température, l'acide

⁽¹⁾ SELIVANOFF, *Ber. d. d. chëm. Ges.*, t. XXVI, 1893, p. 985.

⁽²⁾ Il faut signaler encore le formanilide iodé obtenu par Comstock et Kleeberg (*American chemical Journal*, t. XII, 1890, p. 500), en traitant le formalinide argentique par une solution chloroformique d'iode. Ces auteurs le dénomment iodo-iso-formanilide et le représentent

par la formule $C^6H^5-N = C \begin{smallmatrix} \swarrow H \\ \searrow O-I \end{smallmatrix}$

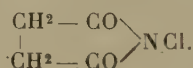
hypoiodéux libre et l'amide, mais, l'acide hypoiodéux libre n'étant pas connu, j'ai dû me contenter de faire réagir, sur l'amide en solution dans l'éther acétique, l'acide hypoiodéux naissant, obtenu par l'action de l'iode sur l'oxyde d'argent sec.

Ce procédé m'a toujours conduit à l'obtention de corps exempts d'argent.

Pour analyser les amides hypoiodéux, j'ai dosé l'iode, qui y est tout entier à l'état d'iode actif, en faisant tomber la prise d'essai dans un excès de solution d'iodure de potassium faiblement acidulée par l'acide acétique et titrant ensuite, par l'hyposulfite de sodium, l'iode libéré.

L'azote a été dosé comme dans le cas des amides hypobroméux.

En faisant réagir le chlorure de chaux et l'acide chlorhydrique sur le succinimide, Bender (1) obtint le succinimide chloré



Il obtint de même l'acétanilide et le benzamide chlorés. Cet auteur observa l'action remarquable qu'exercent, sur ce corps, l'acide chlorhydrique ou les alcalis. Sous l'influence de ces réactifs, qui ne sont pourtant pas réducteurs, le chlore est remplacé par de l'hydrogène, et le succinimide se trouve ainsi régénéré.

Ce fait frappa Selivanoff (2) qui reprit l'étude de cette question. Il constata d'abord que, pour obtenir un bon rendement, on devait préparer le succinimide chloré à

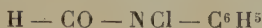
(1) BENDER, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XIX, 1886, p. 2273.

(2) SELIVANOFF, *Ibid.*, t. XXV, 1892, p. 3617.

basse température; il mit, en outre, en évidence, les propriétés oxydantes de ce corps en montrant que le succinimide chloré oxydait les alcools primaires et secondaires et décomposait l'iodure de potassium en solution, avec mise en liberté d'iode.

Il montra que des remarques semblables s'appliquaient à l'acétamide chloré d'Hofmann ⁽¹⁾ et aux dérivés chlorés (dans le groupe NH^2) des amines alcoyliques du type $\text{R} - \text{NHCl}$ et $\text{R} - \text{NCl}^2$, et conclut que ces corps étaient des anhydrides mixtes de l'acide hypochloreux.

Plus tard, Slosson ⁽²⁾ prépara le formanilide chloré



et le benzanilide chloré



par l'action de l'hypochlorite de soude sur les amides correspondants. Avec Stieglitz ⁽³⁾, il prépara ensuite l'amylacétamide chloré



Chattaway ⁽⁴⁾ fit connaître toute une série d'amides chlorés à l'azote, parmi lesquels le formanilide chloré, l'acétanilide chloré, le phénylbenzamide chloré, etc., obtenus en ajoutant une quantité calculée de solution de chlorure de chaux à une solution d'amide contenant un excès de bicarbonate de potassium.

Il montra ensuite ⁽⁵⁾ que le benzène sulfonamide

⁽¹⁾ HOFMANN, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 410.

⁽²⁾ SLOSSON, *Ibid.*, t. XXVIII, 1895, p. 3265.

⁽³⁾ STIEGLITZ et SLOSSON, *Ibid.*, t. XXXIV, 1901, p. 1615.

⁽⁴⁾ CHATTAWAY, *Journal of the chemical Society*, t. LXXV, 1899, p. 1046.

⁽⁵⁾ CHATTAWAY, *Ibid.*, t. LXXXV, 1904, p. 1181-1187, et t. LXXXVII, 1905, p. 145-171.

$C^6H^5 - SO^2 - NH^2$ et les composés analogues pouvaient facilement être chlorés à l'azote en faisant réagir, sur les sulfonamides, en solution chloroformique, une solution refroidie d'hypochlorite de soude, additionnée de bicarbonate de potassium. Les corps ainsi préparés décomposent quantitativement l'acide iodhydrique et s'isomérisent facilement en donnant des sulfonanilides halogénés dans le noyau.

Il prépara encore le benzène sulfonamide dichloré $C^6H^5 - SO^2 - NCl^2$, déjà obtenu par Kastle (¹), en ajoutant le sulfonamide à une solution saturée et refroidie de chlorure de chaux et versant, peu à peu, de l'acide acétique dans le mélange.

Le même auteur (²) prépara, en outre, des oxamides chlorés par l'action d'une solution saturée de chlorure de chaux sur une solution acétique bouillante d'oxamides substitués.

Plus récemment, M. Raschig (³), ayant additionné d'ammoniaque la solution très diluée d'un hypochlorite alcalin, remarqua que le mélange ne donnait plus de coloration violette avec l'aniline, et qu'il contenait un corps nouveau, la monochloramine



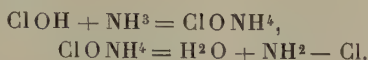
D'après cela, la monochloramine peut être considérée comme un amide primaire, provenant théoriquement de l'union d'une molécule d'ammoniaque et d'une molécule d'acide hypochloreux, avec élimination d'une molécule d'eau; elle représente, par conséquent, le plus simple des

(¹) KASTLE, *American chemical Journal*, t. XVII, 1895, p. 704.

(²) CHATTAWAY et LEWIS, *Journal of the chemical Society*, t. LXXXIX, 1906, p. 155-161.

(³) RASCHIG, *Chemiker Zeitung*, 1907, p. 926.

amides N-chlorés (¹) :



Dans tous les modes de préparation des amides N-chlorés qui précèdent, il est évident que, dans une première phase, de l'acide hypochloreux prend naissance. Il est donc tout naturel de penser que c'est à la production intermédiaire de cet acide qu'est due la formation d'amides N-chlorés. Aussi, après avoir obtenu des amides hypobromeux et hypoiodeux, par combinaison directe des acides correspondants avec les amides, ai-je tenté de préparer des amides hypochloreux, également par union de l'acide hypochloreux et des amides.

Je voulais essayer, par ce procédé, d'obtenir des hypo-

(¹) Il est évident qu'elle est aussi la plus simple des amines N-chlorées (c'est, en effet, la monochloro-ammoniaque, le trichlorure d'azote NCl^3 étant la trichloro-ammoniaque).

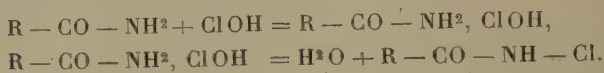
Or le chlore que renferment les chloro-ammoniaques, les amides N-chlorés et les amines N-chlorées, est du chlore *actif*; il existe donc à l'état d'*hypochloryle* dans tous ces corps, qui apparaissent, dès lors, comme des dérivés hypochloreux. On est ainsi conduit à considérer les amides N-chlorés $\text{R} - \text{CO} - \text{NH} - \text{Cl}$ comme étant des dérivés hypochloreux et, de plus, des dérivés acidylés de la monochloro-ammoniaque $\text{NH}^2 - \text{Cl}$. Quant aux amides N-dichlorés $\text{R} - \text{CO} - \text{NCl}^2$, ce sont, tout à la fois, des dérivés hypochloreux et des dérivés acidylés de la dichloro-ammoniaque NHCl^2 .

En appliquant le même raisonnement au cas des amines N-chlorées $\text{R} - \text{NH} - \text{Cl}$ et $\text{R} - \text{NCl}^2$, on voit immédiatement que ces corps peuvent être regardés comme étant, en même temps, des dérivés hypochloreux et des dérivés alcoylés ou arylés de la monochloro-ammoniaque et de la dichloro-ammoniaque.

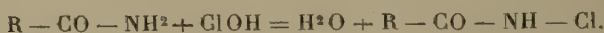
La monochloro-ammoniaque $\text{NH}^2 - \text{Cl}$ apparaît ainsi comme le trait d'union entre la série des amides N-chlorés $\text{R} - \text{CO} - \text{NH} - \text{Cl}$ et celle des amines N-chlorées $\text{R} - \text{NH} - \text{Cl}$. De même, toute la série des amides N-dichlorés $\text{R} - \text{CO} - \text{NCl}^2$ est reliée à celle des amines N-dichlorées $\text{R} - \text{NCl}^2$ par la dichloro-ammoniaque NHCl^2 .

Les bromo-ammoniaques relient semblablement les amides N-bromés aux amines N-bromées, et les iodo-ammoniaques les amides N-iodés aux amines N-iodées.

chlorites d'amides, que j'aurais ensuite déshydratés, pour les transformer en amides hypochloreux, suivant les deux équations suivantes :



Or, je n'ai pas réussi à isoler un seul hypochlorite d'amide. Chaque fois que j'ai fait réagir l'acide hypochloreux sur un amide, j'ai obtenu directement le produit de leur combinaison, molécule à molécule, avec élimination d'une molécule d'eau :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Préparation des amides.

ACÉTAMIDE.

J'ai préparé l'acétamide en déshydratant l'acétate d'ammonium, d'après le mode opératoire indiqué par M. François (1).

Je rappelle que, dans ce procédé, on commence par faire du biacétate d'ammonium, en dissolvant, à chaud, du sesquicarbonate d'ammonium dans l'acide acétique. On chauffe ensuite le biacétate jusqu'à ce que le liquide distille à 222°. A ce moment, le liquide non distillé est constitué par de l'acétamide pur. Il cristallise par refroidissement et fond alors à 80°.

Le rendement est de 92 pour 100.

(1) FRANÇOIS, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série, t. XXIII, 1906, p. 230.

PROPIONAMIDE.

On sature 500^g d'acide propionique (point d'ébullition : 144°) par du carbonate d'ammonium pur. Le propionate d'ammonium obtenu est ensuite déshydraté par la chaleur. On recueille le liquide qui distille à 213°. Après solidification, le propionamide est essoré au papier et enfermé dans un flacon sec. Il fond à 77°.

Le rendement est de 115^g.

Dans cette opération, tout le liquide qui passe à la distillation jusqu'à 130° est alcalin. Le distillat devient ensuite acide; la partie qui passe à 148° est considérable, c'est de l'acide propionique pratiquement pur. Il est donc très probable que, comme l'a observé M. François dans la préparation de l'acétamide, il se forme d'abord le sel acide.

On aurait, en tout cas, avantage à partir du bipropionate, puisqu'on éviterait toute perte d'ammoniaque et récupérerait la molécule supplémentaire d'acide propionique ajoutée au propionate neutre d'ammonium. Il suffirait de mettre à part le liquide distillant à 148°.

BENZAMIDE.

A 375^g de carbonate d'ammonium pulvérisé on ajoute, par petites portions, en triturant, dans un mortier, 250^g de chlorure de benzoyle. Quand l'odeur de ce dernier a disparu (on rajoute, au besoin, une petite quantité de carbonate d'ammonium), on lave le produit à l'eau froide pour enlever le chlorure d'ammonium formé et l'excès de carbonate non décomposé. La masse blanche essorée, dissoute dans le minimum d'eau bouillante, donne, par refroidissement, des cristaux blancs de benzamide qui, après essorage au papier et dessiccation à l'étuve à 70°, fondent à 128°.

Le rendement est de 100^g.

II. — Amides hypochloreux ⁽¹⁾.

PRÉPARATION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX.

Pour l'obtention des dérivés N-chlorés des amides, j'ai utilisé une solution d'acide hypochloreux pur. On ne pouvait, en effet, employer la solution obtenue en agitant de l'oxyde de mercure humide avec du chlore, car elle contient une assez forte proportion de métal. D'autre part, je ne pouvais non plus me servir d'oxyde d'argent, comme dans le cas des acides hypobromeux et hypoiodieux, car l'acide hypochloreux eût été décomposé au fur et à mesure de sa formation.

Le meilleur procédé de préparation de l'acide hypochloreux *pur* étant incontestablement celui qui consiste à dissoudre dans l'eau l'anhydride hypochloreux pur, c'est à ce procédé que j'ai eu recours. On sait qu'il consiste à faire passer du chlore sur de l'oxyde de mercure.

On commence par dessécher l'oxyde jaune de mercure en le maintenant pendant 4 heures à la température de 300°. Après refroidissement, il est introduit dans un tube de verre large de 1^{cm}, long de 1^m à 1^m,20 et coudé de telle façon que l'une des branches ait à peu près 20^{cm} de longueur et fasse avec l'autre un angle voisin de 135°. Seule la grande branche doit être garnie d'oxyde jaune desséché. On a soin de placer un tampon de coton de verre à l'endroit du coude pour empêcher l'oxyde d'être entraîné dans la petite branche, qui s'engage dans le col d'un petit ballon contenant 25^{cm}³ à 30^{cm}³ d'eau. L'extrémité de la petite branche doit plonger dans l'eau. Enfin, le ballon est maintenu constamment à 0°, au moyen de glace; on peut ajouter un peu de sel marin à la glace, mais la température ne

(¹) E. BOISMENU, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 1482.

oit pas être inférieure à -5° , car, au-dessous de cette température, le liquide se congèlerait et la masse solidifiée, obturant alors l'extrémité du tube, s'opposerait au dégagement de l'anhydride hypochloreux.

Le chlore est produit, avec une grande régularité, en faisant tomber, dans un ballon contenant une solution de permanganate de potassium acidulée par l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique pur placé dans une ampoule à robinet dont l'extrémité inférieure s'engage dans le bouchon du ballon.

Le gaz qui se dégage traverse d'abord un flacon laveur contenant de l'eau, qui retient l'acide chlorhydrique éventuellement entraîné, puis un deuxième flacon contenant de l'acide sulfurique pur, chargé de dessécher le chlore. Ainsi lavé et desséché, celui-ci traverse ensuite la couche d'oxyde de mercure que renferme le long tube de verre ; pendant cette traversée, il se transforme en anhydride hypochloreux Cl^2O ; ce dernier se dissout, à la sortie du tube, dans l'eau du ballon.

Pendant toute la durée de l'opération, il faut avoir soin de maintenir constamment dans la glace le tube d'oxyde de mercure sur toute sa longueur.

Quant à la vitesse de dégagement du chlore, elle doit être telle que l'on puisse facilement compter toutes les bulles qui traversent les flacons laveurs.

On obtient ainsi, sans difficulté, des solutions titrant 10 à 40 pour 100 de chlore *actif*, c'est-à-dire contenant, en réalité, 15 à 20 pour 100 de chlore en poids.

ACÉTAMIDE N-MONOCHLORÉ.

Préparation. — La solution d'acide hypochloreux tant préparée comme il vient d'être dit, on en mesure aussitôt le volume, et on la titre au moyen de la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac. On calcule immédiatement le

poids d'acétamide capable de se combiner, molécule à molécule, avec l'acide hypochloreux contenu dans le volume connu de solution titrée; on dissout cette quantité d'acétamide dans son poids d'eau et l'on fait tomber, goutte à goutte, dans cette solution, la solution d'acide hypochloreux placée dans une burette. Chaque goutte d'acide hypochloreux produit, au contact de la solution d'acétamide, une tache blanche, qui se redissout très rapidement par agitation.

Pendant tout le temps que dure l'opération, la fiole conique, dans laquelle s'effectue la réaction, est maintenue dans la glace; on l'y laisse encore quand l'affusion d'acide hypochloreux est terminée.

Le corps cristallise assez rapidement et, au bout d'une heure, les cristaux recouvrent totalement la partie supérieure du liquide. On décante alors les eaux mères, et les cristaux sont ensuite essorés à la trompe; on les dessèche dans le vide sulfurique. Les eaux mères fournissent, au bout de 24 heures, une nouvelle et importante récolte de cristaux que l'on recueille et dessèche comme les premiers.

Propriétés. — Ainsi obtenus, ces cristaux fondent à 110° , point de fusion indiqué par M. Mauguin ⁽¹⁾ pour l'acétamide chloré, préparé en faisant agir, à -5° , un courant de chlore sur une solution aqueuse d'acétamide, en présence d'oxyde de zinc. Il est très soluble dans l'eau, qui le décompose rapidement si l'on élève la température.

La solution aqueuse, additionnée, à *froid*, de nitrate d'argent, ne se trouble pas immédiatement; en présence de ce réactif, au bout d'environ 10 minutes, elle donne un

(1) MAUGUIN, *Thèse de Doctorat ès sciences*, p. 39, Paris, 1910.

louches à peine perceptible, qui augmente avec le temps. *A chaud*, le nitrate d'argent détermine, au contraire, immédiatement l'apparition d'un précipité blanc : il se dépose, dans ces conditions, du chlorure d'argent, en même temps qu'il se dégage une forte odeur d'isocyanate de méthyle.

Additionnée d'acide chlorhydrique, elle décolore l'indigo; enfin, elle oxyde énergiquement l'anhydride arsénieux, et elle agit sur une solution d'iodure de potassium en mettant en liberté 2 atomes d'iode pour 1 atome de chlore qu'elle contient.

Analyse. — Pour l'analyse de ce corps, j'ai dosé le chlore, qui y est *tout entier à l'état actif*, soit avec la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac, soit en faisant tomber la prise d'essai dans une solution aqueuse d'iodure de potassium faiblement acidulée par l'acide acétique et titrant ensuite, par l'hyposulfite de sodium, l'iode mis en liberté.

L'azote a été dosé sur la même prise d'essai, dans le liquide décoloré par l'hyposulfite. On hydrolyse par ébullition en présence d'acide sulfurique; l'ammoniac formé est ensuite dosé par la méthode de Schlöesing.

	Trouvé.			Calculé pour CH ³ -CO-NH-Cl.
	I.	II.	III.	
Chlore pour 100...	37,25	37,61	37,40	37,96
Azote » ...	15,04	15,01	15,05	14,97

Le chlore de l'acétamide N-monochloré, étant *actif*, dérive, par conséquent de l'acide hypochloreux Cl—OH dont il est le radical *hypochloryle* Cl—; par suite, on doit considérer l'acétamide N-monochloré comme un corps semi-organique semi-minéral et, de plus, comme un amide secondaire mixte : acétique et hypochloreux.

En combinant l'acide hypochloreux avec l'acétamide, à la température de 0° , et en desséchant dans le vide les cristaux recueillis, on obtient, comme on vient de le voir, de l'acétamide N-monochloré *anhydre*. J'ai cherché à obtenir le dérivé hydraté, c'est-à-dire l'hypochlorite d'acétamide $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}^2, \text{Cl OH}$, en opérant à plus basse température (-20°). En procédant de la sorte, j'ai obtenu une couche de cristaux blancs, que j'ai essorés au papier jusqu'à dessiccation complète et qui, à l'analyse, se sont montrés identiques à l'acétamide N-monochloré.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $\text{CH}_3\text{-CO-NH-Cl}$.
	I.	II.	
Chlore pour 100.....	37,48	37,51	37,96
Azote » 	14,96	14,95	14,97

Par conséquent, si l'hypochlorite d'acétamide est susceptible d'exister, il ne se forme qu'à une température inférieure à -20° .

III. — Amides dihypochloreux.

ACÉTAMIDE N-DICHLORÉ.

Préparation. — Dans l'opération précédente, si l'on emploie la moitié de la quantité d'acétamide capable de saturer théoriquement le volume d'acide hypochloreux titré et si l'on refroidit constamment, dans un mélange de glace et de sel, on obtient un tout autre résultat. Les premières gouttes de la solution d'acide hypochloreux se mélangent à la solution d'acétamide sans qu'il se produise aucun phénomène de précipitation; d'autre part, comme on refroidit énergiquement, on ne perçoit aucune élé-

vation de température. Mais quand on a ajouté environ le dixième de la quantité totale d'acide hypochloreux, chaque goutte nouvelle produit, en tombant dans la solution d'acétamide, un précipité blanc qui se dissout d'abord en donnant un liquide homogène; puis un trouble blanchâtre envahit la liqueur qui, si on la laisse reposer, se sépare en deux couches : l'une, aqueuse, légèrement trouble et blanchâtre; l'autre, plus dense, jaune pâle, non miscible à la première. Au fur et à mesure de l'addition de l'acide hypochloreux, la couche inférieure augmente de volume. A la fin de l'opération, le liquide jaunâtre, qui occupe un volume notable, est séparé de la couche surnageante au moyen d'une petite ampoule à décantation. On l'analyse immédiatement.

Analyse. — On introduit, dans un ballon de 250^{cm}³ bouchant à l'émeri et en prenant la précaution de ne pas mouiller le col, un excès de solution faiblement acétique d'iodure de potassium. On tare le ballon muni de son bouchon et, au moyen d'un tube de verre de faible diamètre dont l'extrémité est effilée, on fait écouler rapidement, sur les parois du col du ballon, environ 0^g,50 du liquide jaunâtre à analyser; on bouche et agite aussitôt. L'iodure de potassium est décomposé avec élévation de température. Le ballon est pesé de nouveau. La différence entre les deux pesées donne le poids de la prise d'essai. On détermine ensuite au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium la quantité d'iode libéré et, par suite, le poids de chlore qui lui a donné naissance.

L'azote est dosé dans le liquide décoloré par l'hyposulfite, exactement comme s'il s'agissait de l'acétamide N-monochloré.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $\text{CH}^3\text{-CO-NCl}^2$.
	I.	II.	
Chlore pour 100.....	55,44	54,92	55,46
Azote » 	10,62	10,83	10,93

Le liquide jaunâtre analysé possède donc la composition de l'acétamide N-dichloré.

Propriétés. — L'acétamide N-dichloré est un liquide jaune pâle, plus dense que l'eau, présentant une odeur irritante, qui rappelle celle de l'acide hypochloreux.

C'est un corps très instable, qui commence à se décomposer, aussitôt après sa formation, s'il est maintenu à une température supérieure à 0°. Le séjour dans la glace ou le mélange de glace et de sel ralentit sa décomposition; toutefois, même plongé dans un mélange réfrigérant, il se décompose assez activement pour que le bouchon soit projeté hors du flacon par le chlore formé. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther acétique, l'acétone, l'acide acétique et l'alcool méthylique; il est peu soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole.

Il corrode énergiquement la peau, en produisant une vive douleur.

Il précipite immédiatement, en blanc, par le nitrate d'argent, même à froid.

Il décolore l'indigo, oxyde l'anhydride arsénieux et décompose l'iodure de potassium, en solution neutre ou acide, en mettant en liberté 4 atomes d'iode pour 2 atomes de chlore que renferme sa molécule.

L'acétamide N-dichloré contient donc tout son chlore à l'état d'*hypochloryle*; comme l'acétamide N-monochloré, c'est un composé semi-organique semi-minéral;

en résumé, c'est un amide tertiaire mixte : acétique et deux fois hypochloreux.

TRANSFORMATION DE L'ACÉTAMIDE N-DICHLORÉ
EN ACÉTAMIDE N-MONOCHLORÉ.

L'acétamide N-dichloré présente la propriété de pouvoir être transformé facilement en acétamide N-monochloré. Cette transformation peut être réalisée de deux manières différentes, soit par décomposition spontanée, soit par addition d'acétamide.

1° *Par décomposition spontanée.* — Il suffit d'étaler, en couche mince, l'acétamide N-dichloré, sur une large plaque de verre placée sous une hotte. On constate qu'il se dégage un gaz d'odeur chlorée irritante. Le résidu est constitué par des cristaux très blancs qui, après essorage au papier, possèdent la composition de l'acétamide N-monochloré.

Analyse.

	Trouvé:		Calculé.
	I.	II.	pour CH ³ -CO-NH-Cl.
Chlore pour 100.....	37,91	37,68	37,96

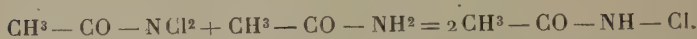
Ses propriétés sont d'ailleurs identiques à celles de l'acétamide N-monochloré.

Il est probable que, dans cette décomposition, la vapeur d'eau de l'atmosphère intervient pour fournir l'hydrogène nécessaire à la formation du dérivé monochloré, d'après l'équation suivante :



et que l'acide hypochloreux formé ainsi transitoirement se décompose ensuite très rapidement.

2° *Par addition d'acétamide.* — La transformation est moins dispendieuse lorsqu'on ajoute à l'acétamide N-dichloré la quantité d'acétamide qui lui est théoriquement nécessaire pour le changer en acétamide N-monochloré :



Pour effectuer cette réaction, on peut additionner d'un peu d'eau l'acétamide N-dichloré et y ajouter ensuite, petit à petit, l'acétamide, à l'état solide; ce dernier se dissout très rapidement avec dégagement de chaleur.

En opérant dans un mélange de glace et de sel, on obtient, quand tout l'acétamide est introduit, une brusque solidification de la masse, en même temps qu'une notable élévation de la température. La masse blanche ainsi formée, essorée au papier et dissoute dans le benzène bouillant, donne finalement des aiguilles longues et soyeuses qui, desséchées à l'étuve à 50°, possèdent la composition et les propriétés de l'acétamide N-monochloré.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour CH ³ -CO-NH-Cl.
Chlore pour 100.....	37,43	37,51	37,96

Cette transformation du dérivé N-dichloré de l'acétamide en dérivé N-monochloré s'obtient encore plus sûrement en ajoutant, au mélange d'eau et d'acétamide N-dichloré, une solution aqueuse très concentrée d'acétamide jusqu'à disparition de la coloration jaune primitive.

PROPIONAMIDE N-DICHLORÉ.

En opérant exactement comme dans le cas de l'acétamide N-dichloré, mais en substituant le propionamide à

l'acétamide, j'ai obtenu encore un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui constitue le propionamide N-dichloré.

Pour l'analyser, il est nécessaire de prendre les mêmes précautions que s'il s'agissait de l'acétamide N-dichloré.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé. pour $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-NCl}^2$.
	I.	II.	
Chlore pour 100.....	50,25	50,13	50,00
Azote » 	10	9,86	9,85

Ce corps, quoique très instable, l'est moins que l'acétamide N-dichloré, dont il possède d'ailleurs les propriétés oxydantes.

C'est donc encore un amide tertiaire mixte : propionique et deux fois hypochloreux.

FORMAMIDE N-DICHLORÉ.

Préparation. — Par le mélange de la solution d'acide hypochloreux et de formamide, suivant la technique indiquée pour la préparation de l'acétamide N-dichloré, j'ai obtenu un liquide jaune rougeâtre, d'une très grande instabilité, et ayant la composition du formamide N-dichloré.

Pendant l'addition de l'acide hypochloreux, on doit refroidir au moyen d'un mélange de glace et de sel.

Propriétés. — Il faut, pour l'isoler de l'eau qui le surnage, recevoir le mélange, à sa sortie d'une ampoule à décantation, dans un récipient ayant séjourné, au préalable, pendant 10 minutes, dans un mélange de glace et de sel; sans cette précaution, on s'exposerait à une explosion. Le formamide N-dichloré ne résiste pas, en effet, à

une température supérieure à 0°; même à cette température il se décompose, mais progressivement. Au-dessus de 0° et sous l'eau, sa décomposition est très rapide.

A la température ordinaire et en l'absence d'eau, sa décomposition est complète en quelques secondes et se termine toujours par une violente explosion.

Par suite de son extrême instabilité et de ses très hautes aptitudes réactionnelles, on est obligé, pour l'analyser, de le faire tomber, goutte à goutte, dans la solution d'iodure de potassium, au moyen d'une ampoule à décantation, en ayant soin d'agiter après chaque goutte; autrement, il se produirait une très forte élévation de température, suivie aussitôt de détonation. La marche de l'analyse est, par ailleurs, la même que pour l'acétamide N-dichloré.

Analyse.

	Trouvé.			Calculé pour H-CO-NCl ₂ .
	I.	II.	III.	
Chlore pour 100...	61,09	61,18	61,50	62,28

Le formamide N-dichloré décolore l'indigo, décompose l'iodure de potassium et oxyde l'anhydride arsénieux avec une très grande énergie.

Il contient tout son chlore à l'état d'*hypochloryle*; c'est donc un amide tertiaire mixte : formique et deux fois hypochloreux.

IV. — Amides hypobromeux.

ACÉTAMIDE N-BRÔMÉ.

J'ai d'abord essayé de préparer ce corps par les moyens qu'a indiqués Selivanoff, c'est-à-dire en faisant agir des vapeurs de brome sur l'acétamide mercurique ou, encore,

une bouillie aqueuse d'oxyde jaune de mercure sur un mélange de brome et d'acétamide. Malgré de nombreuses cristallisations, je n'ai jamais réussi à obtenir, par l'un ou par l'autre de ces procédés, un corps exempt de mercure. J'ai ensuite répété les expériences de M. François. Mes constatations n'ont fait que confirmer entièrement les conclusions publiées par cet auteur, à savoir que l'acétamide N-bromé $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{Br}$ est un amide secondaire mixte : acétique et hypobromeux.

Après avoir obtenu l'hypobromite d'acétamide en faisant tomber une solution titrée d'acide hypobromeux pur dans de l'eau contenant une quantité calculée d'acétamide, je l'ai préparé en plus grande quantité par addition de brome à un mélange d'acétamide et d'hydroxyde d'argent, c'est-à-dire en faisant réagir l'acide hypobromeux naissant sur l'acétamide.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE L'HYPOBROMITE D'ACÉTAMIDE.

Voici le mode opératoire que j'ai suivi.

On introduit dans une fiole conique :

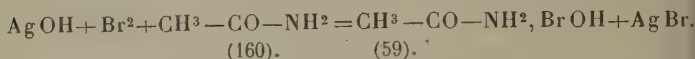
Acétamide	5 ^g ,9
Eau.....	100 ^{cm} ³

Après dissolution, on ajoute :

Hydrate d'argent humide.....	25 ^g
------------------------------	-----------------

On fait ensuite tomber, goutte à goutte, dans le mélange, du brome placé dans une burette de Mohr dont l'extrémité supérieure est obturée par un tampon de coton. Après l'introduction de 10 gouttes de brome dans la fiole, on empêche toute élévation de température, en agitant sous l'eau froide. On continue ainsi l'addition du brome par série de 10 gouttes, en refroidissant après chacune d'elles.

Pour saturer les 5^s, 9 d'acétamide, il faudrait employer théoriquement 16^s de brome, soit approximativement 5^{cm}³, 4 (ce volume varie naturellement avec la température ambiante) :



On cesse d'ajouter du brome quand on en a fait écouler cette quantité, augmentée de $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de centimètre cube destinés à compenser les pertes par volatilisation. Le mélange est filtré à la trompe et fournit ainsi une liqueur un peu rougeâtre qui se trouble rapidement. Le filtrat est alors agité avec un peu d'hydroxyde d'argent; la coloration rouge disparaît instantanément pour faire place à une coloration jaune pâle. On laisse reposer pendant 1 heure. La liqueur se trouble d'abord après la filtration, dépose ensuite un peu de bromure d'argent et redevient limpide. On filtre au papier et la solution obtenue, faiblement jaune, très limpide, est évaporée au bain-marie à 35°-40° dans un courant d'air.

Elle se décolore rapidement. Au bout de 5 heures, l'évaporation est terminée et l'on obtient des tables rectangulaires incolores, que l'on essore soigneusement au papier.

On les analyse de la même manière que l'acétamide N-monochloré.

Analyse.

	Trouvé.				Calculé pour CH ³ .CO.NH ² , BrOH.
	I.	II.	III.	IV.	
Brome pour 100.	50,97	51,24	50,69	51,03	51,28
Azote » .	9,08	9,05	9,11	9,08	8,97

Propriétés. — Les cristaux obtenus par le procédé décrit précédemment sont très solubles dans l'eau, l'alcool

et l'éther, moins facilement dans le chloroforme. Ils se conservent très mal, perdent rapidement du brome et finissent par se transformer en une masse visqueuse rouge.

Dissous dans l'eau, ils donnent une liqueur qui oxyde énergiquement l'anhydride arsénieux, décolore instantanément l'indigo, décompose l'iodure de potassium et ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent, à froid.

La solution, additionnée de nitrate d'argent, devient très faiblement opalescente, au bout d'une dizaine de secondes. Sans aller jusqu'au trouble, cette opalescence s'accroît avec le temps et, au bout de 1 à 2 heures, le mélange, vu par réflexion, présente une faible teinte grise, avec un léger précipité.

A chaud, la solution, additionnée de nitrate d'argent, précipite immédiatement en blanc et dégage des vapeurs piquantes d'isocyanate de méthyle.

Additionnée de soude, elle donne, par distillation, un liquide qui fournit, avec le réactif de Nessler, un abondant précipité jaune clair comme celui que donne la monométhylamine dans les mêmes conditions.

En résumé, l'hypobromite d'acétamide préparé par cette nouvelle méthode possède la composition et les propriétés de l'acétamide N-bromé hydraté auquel Hofmann a assigné la formule $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NHBr} + \text{H}_2\text{O}$.

ACÉTAMIDE N-BROMÉ ANHYDRE.

Hofmann rapporte que les cristaux d'acétamide N-bromé hydraté ne perdent leur eau de cristallisation que difficilement et très lentement dans le vide, mais rapidement à la température de 50° .

Les essais de déshydratation dans le vide, que j'ai pra-

Ann. de Chim., 9^e série, t. IX. (Mars-Avril 1918.)

tiqués sur le corps précédemment décrit, n'ont pas réussi. Je n'ai jamais obtenu, par ce procédé, autre chose qu'un produit possédant la composition d'un mélange des composés anhydre et hydraté. Par contre, ce corps, maintenu à l'étuve, à 50°, pendant 20 heures, puis dissous dans le chloroforme bouillant, comme l'indique M. Mauguin, donne, par refroidissement, des cristaux très blancs, qui ont la composition de l'acétamide N-bromé anhydre.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour CH ³ .CO-NH.Br.
	I.	II.	
Brome pour 100.....	57,16	57,16	57,96
Azote » 	10,19	10,17	10,14

Propriétés. — Le corps obtenu fond à 106°, point de fusion de l'acétamide N-bromé anhydre. Il se conserve assez bien pendant longtemps, à condition qu'il ait été bien déshydraté et maintenu à l'abri de l'humidité.

Il possède les mêmes propriétés que l'acétamide N-bromé anhydre. Agissant sur une solution d'iodure de potassium, il met en liberté 2 atomes d'iode, c'est-à-dire qu'il agit comme s'il contenait 2 atomes de brome alors qu'il n'en contient qu'un. Ce brome est donc à l'état *actif*, il dérive de l'acide hypobromeux Br—OH dont il est le radical *hypobromyle* Br—.

PROPIONAMIDE N-BROMÉ.

Préparation. — La solution d'acide hypobromeux étant titrée avec la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac, on calcule rapidement la quantité d'amide nécessaire pour en saturer un volume déterminé. Ce poids théorique de propionamide est dissous dans cinq fois son poids d'eau, et la

solution ainsi obtenue est additionnée, goutte à goutte, d'acide hypobromeux, en agitant et refroidissant. La liqueur est évaporée à 38°-40° sous un jet d'air sec. On obtient ainsi des cristaux blancs, que l'on essore soigneusement au papier et analyse immédiatement, de la même façon que l'acétamide chloré.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-NH-Br.}$
Brome pour 100..	51,91	52,12	52,63
Azote » ..	9,30	9,26	9,21

Propriétés. — Le propionamide N-bromé ainsi obtenu fond à 80°, point de fusion du propionamide bromé d'Hofmann. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther éthylique, l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme; il est peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole, à la température ordinaire; il est soluble, à chaud, dans le benzène.

Sa solution aqueuse possède les mêmes propriétés oxydantes que la solution d'acétamide N-bromé; elle réagit de la même façon que cette dernière sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iode de potassium et le nitrate d'argent.

Additionnée de soude et distillée, elle fournit un liquide alcalin qui donne un précipité jaune pâle avec le réactif de Nessler.

Le brome que contient le propionamide N-bromé étant, comme celui de l'acétamide N-bromé, à l'état d'*hypobromyle*, il s'ensuit que le propionamide N-bromé est un amide secondaire mixte : propionique et hypobromeux.

La solution acétonique de propionamide N-bromé donne, avec l'ammoniaque, un précipité blanc, qui se

redissout au bout d'un certain temps. Cependant, elle ne précipite par l'ammoniaque qu'autant que cette dernière n'est pas en excès.

Avec un excès d'ammoniaque, il se produit un dégagement gazeux très abondant, avec formation d'une coloration jaune fugace et élévation notable de la température. L'apparition du précipité blanc n'a pas lieu non plus en présence d'une quantité insuffisante d'ammoniaque; dans ce dernier cas, on remarque simplement un dégagement gazeux, avec coloration jaune persistante de la liqueur. Dans tous les cas, il y a production de chaleur.

BENZAMIDE N-BROMÉ.

Préparation. — On opère comme dans le cas du propionamide N-bromé, mais en ayant soin de dissoudre, au préalable, le benzamide, dans dix fois son poids d'alcool à 95°. Chaque goutte d'acide hypobromeux produit, en tombant, une tache blanche, qui se redissout immédiatement. Quand les $\frac{4}{5}$ environ de la solution d'acide hypobromeux sont introduits, le benzamide N-bromé précipite sous la forme d'un dépôt assez abondant, légèrement jaunâtre. On termine l'addition de l'acide hypobromeux, puis le précipité est trituré au mortier, pendant quelques minutes, avec le liquide qui le baigne, essoré à la trompe et placé dans un exsiccateur. A aucun moment il n'y a mise en liberté de brome.

La substance est analysée comme les autres amides N-bromés.

Analyse.

	Trouvé.			Calculé pour $C^6H^5\text{-CO-NH-Br.}$
	I.	II.	III.	
Brome pour 100...	39,53	39,35	39,38	40.
Azote » ...	6,94	7,04	7,04	7

Propriétés. — Le benzamide N-bromé ainsi obtenu fond vers 130° en donnant un liquide rouge qui dégage du brome.

Il est très peu soluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'éther acétique; il est soluble, à chaud, dans le chloroforme et peu soluble, à froid et à chaud, dans l'éther de pétrole.

Il agit comme l'acétamide et le propionamide N-bromés, sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iodure de potassium et le nitrate d'argent.

Son brome est donc à l'état d'*hypobromyle*, et l'on doit considérer le benzamide N-bromé comme un amide secondaire mixte : benzoïque et hypobromeux.

L'action de l'acide hypobromeux sur l'acétanilide semble donner de l'acétanilide bromé, mais l'instabilité de cette substance, déjà signalée par Slosson ⁽¹⁾, n'a pas permis de l'isoler. Le corps obtenu, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 165°, et se montre identique à l'acétanilide para-bromé,

FORMAMIDE N-BROMÉ.

Préparation. — Le formamide jouit de propriétés toutes spéciales parmi les amides de la série grasse; aussi, ne s'est-il pas comporté comme les autres amides sous l'action de l'acide hypobromeux. Celui-ci est décomposé par le formamide avec mise en liberté de brome et ne donne pas de formamide N-bromé.

Pour préparer ce dernier composé, j'ai été forcé d'avoir recours à l'action de l'acide hypobromeux naissant, produit par le brome et l'oxyde d'argent sec, sur le formamide dissous dans l'éther acétique pur. Voici le procédé que j'ai employé.

(¹) Slosson, *loc. cit.*

On met dans un flacon bouchant à l'émeri :

Formamide.....	2 ^g ,25
Éther acétique pur.....	10 ^{cm³}

et l'on y ajoute la solution suivante :

Brome.....	10 ^g
Éther acétique pur.....	20 ^{cm³}

On introduit ensuite, en agitant continuellement et en refroidissant de temps en temps sous l'eau, de l'oxyde d'argent sec, par petites portions. Il faut environ 12^g d'oxyde pour obtenir la décoloration de la liqueur. On filtre à la trompe, et l'on évapore la solution en la faisant tomber, goutte à goutte, sur une large plaque de verre et dans un courant d'air sec.

On obtient ainsi des cristaux très blancs, que l'on essore au papier et dessèche dans le vide sulfurique. *Au bout de cinq à six jours*, ils répondent à la formule



Le rendement est de 2^g. On les analyse comme les autres amides N-bromés.

Analyse,

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	H-CO-NH-Br.
Brome pour 100.....	64,10	63,62	63,78	63,74	64,51
Azote " 	11,22	11,25	11,37	11,31	11,29

Propriétés. — Il fond à 87°-88°, en une huile rouge brun, avec dégagement de brome. Il est très instable; il ne se conserve pas, même dans le vide sulfurique; il devient rapidement jaune, puis rouge brun.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique cristallisable; il est moins soluble dans l'éther acétique et peu soluble dans le chloroforme, l'éther de pétrole et le benzène.

Il agit comme les autres amides N-bromés sur l'indigo, l'anhydride arsénieux, l'iodure de potassium et le nitrate d'argent. Son brome est donc à l'état d'*hypobromyle*; par suite, le formamide N-bromé est un amide secondaire mixte : formique et hypobromeux.

Les dictionnaires de Chimie indiquent que le formamide bromé a été préparé par Hofmann. Cette indication n'est que partiellement exacte. Voici d'ailleurs ce qu'écrit le savant allemand, dans son Mémoire⁽¹⁾ :

« Il parut tout d'abord intéressant d'examiner l'action du formamide sur le brome, en présence d'un alcali. Quand on ajoute, jusqu'à teinte jaune, une solution alcaline à un mélange d'une molécule de formamide et une molécule de brome, l'éther retire de cette solution une combinaison qu'on obtient cristallisée par évaporation de l'éther. La mise en liberté de brome lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur ces cristaux fait que c'est très probablement à un formamide bromé $(\text{CHO})\text{NHBr}$ que l'on a affaire ici. Mais je n'ai pu obtenir cette substance en quantité suffisante pour en vérifier la formule par une analyse. »

Ce corps n'a donc été qu'entrevu par Hofmann.

V. — Amides hypoiodés⁽²⁾.

ACÉTAMIDE N-IODÉ.

Préparation. — On met dans un flacon bouchant à l'émeri :

Acétamide.....	1 ^g ,475
Éther acétique pur.....	100 ^{cm} ³

(1) HOFMANN, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752.

(2) E. BOISMENU, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 948.

D'autre part, on pèse :

Iode pulvérisé 7^g

On introduit dans la solution environ 0^g,15 à 0^g,20 d'iode, puis un peu d'oxyde d'argent sec; on agite jusqu'à décoloration.

On continue les additions successives d'iode et d'oxyde d'argent jusqu'à épuisement complet de la provision d'iode, résultat que l'on obtient au bout d'environ 2 heures et en employant approximativement 11^g,50 d'oxyde d'argent.

La solution est filtrée à la trompe et évaporée, à la température ordinaire, dans une large capsule de porcelaine à fond plat ou, sur une plaque de verre, dans un courant d'air sec. Le produit solide, obtenu par l'un ou l'autre mode d'évaporation, est essoré au papier et trituré avec 2^{cm³} ou 3^{cm³} de chloroforme. Après décantation de ce dernier, le corps, qui est très blanc, est séché au papier et analysé dès qu'il ne dégage plus l'odeur du chloroforme, ce qui n'exige que quelques minutes.

Analyse.

	Trouvé.				Calculé pour CH ³ -CO-NH-I.
	I.	II.	III.	IV.	
Iode pour 100...	68,39	68,05	68,49	68,08	68,64
Azote » ...	7,81	7,84	7,75	7,80	7,57

Propriétés. — L'acétamide N-iodé, ainsi obtenu, fond vers 143° en un liquide rouge brun, qui dégage de l'iode.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, l'acétone et l'alcool méthylique; il est peu soluble dans l'éther et à peu près insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Il peut être conservé quelque temps dans le vide sulfurique. Enfermé dans un flacon, il s'altère rapidement, en se colorant en brun, même dans l'obscurité.

Il se dissout dans l'eau en donnant d'abord une liqueur incolore, mais, en moins d'une minute, de l'iode est mis en liberté, et le liquide se colore en jaune puis en brun.

Sa solution décolore l'indigo et décompose l'iodure de potassium, même en solution neutre. L'iode contenu dans l'acétamide N-iodé est donc de l'iode *actif*; il dérive de l'acide hypoiodeux $\text{I} - \text{OH}$ dont il est le radical *hypoiodyle*; par suite, l'acétamide N-iodé doit être considéré comme un amide secondaire mixte : acétique et hypoiodeux.

Additionnée de nitrate d'argent, sa solution aqueuse ne précipite pas instantanément; le mélange reste limpide pendant 1 à 2 secondes, puis un louche très faible apparaît, qui augmente rapidement et, au bout de 10 à 20 secondes, la liqueur est trouble.

A chaud, le nitrate d'argent y détermine immédiatement l'apparition d'un précipité.

En présence du nitrate d'argent, la solution dégage, même à froid, une odeur d'isocyanate de méthyle.

La solution d'acétamide N-iodé dans l'acétone donne, par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, un précipité gris qui présente, à l'œil nu et au microscope, l'aspect de l'iodure d'azote. Il contient de l'iode actif, mais en moins grande quantité que l'iodure d'azote.

Pour isoler ce précipité, on doit filtrer immédiatement, car il se dissout ou se décompose rapidement dans la liqueur qui le baigne. Lorsqu'il est sec, il détone par le choc ou la chaleur; humide, il peut être manié sans danger.

PROPIONAMIDE N-IODÉ.

Préparation. — On introduit dans un flacon émeri :

Propionamide.....	1 ^g ,825
Éther acétique pur.....	25 ^{cm} ³

et dans un autre flacon :

Iode	9 ^g ,50
Éther acétique pur.....	95 ^{cm³}

On verse dans la solution de propionamide 1^{cm³} de la solution iodée et l'on décolore, par agitation, avec un peu d'oxyde d'argent sec. On répète cette opération jusqu'à épuisement de la solution iodée. Il faut employer environ 15^g d'oxyde d'argent.

L'opération dure à peu près 2 heures 15 minutes. La solution, filtrée à la trompe, est abandonnée à elle-même, à la température ordinaire. Au bout de 1 heure, on peut déjà recueillir des cristaux de propionamide N-iodé; si l'on attend jusqu'au lendemain, la quantité en est plus considérable. On recueille ces cristaux et on les dessèche dans le vide. Ils sont ensuite analysés comme ceux d'acétamide N-iodé.

Analyse.

	Trouvé.				Calculé pour CH ³ -CH ² -CO-NH-I.
	I.	II.	III.	IV.	
Iode pour 100..	63,35	63,20	63,22	63,89	63,81
Azote » ...	6,94	7,09	7,05	6,95	7,03

Propriétés. — Le propionamide N-iodé, que j'ai préparé pour la première fois, se présente sous la forme de longues aiguilles, absolument blanches, qui se conservent assez bien pendant plusieurs jours; dans le vide, on peut les conserver longtemps.

Il fond vers 128° en un liquide rouge brun, qui dégage de l'iode.

Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone, il est soluble dans l'éther éthylique et dans l'éther acétique, moins soluble dans l'acide acétique et très peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Il se dissout dans l'eau en donnant d'abord une liqueur incolore, sans séparation d'iode. Au bout d'environ une minute, une très légère teinte jaune apparaît.

La solution aqueuse décolore l'indigo, et elle agit sur une solution d'iodure de potassium en mettant en liberté une quantité d'iode double de celle contenue dans le propionamide N-iodé.

L'iode *actif* que renferme le propionamide N-iodé fait donc de ce dernier composé un dérivé de l'acide hypoiodéux, un amide secondaire mixte : propionique et hypoiodéux.

Comme l'acétamide N-iodé, il donne, en solution acétonique, avec l'ammoniaque, un précipité gris qui, desséché, détone par le choc ou la chaleur. Ce précipité contient de l'iode *actif*.

FORMAMIDE N-IODÉ.

Préparation. — On le prépare de la même façon que l'acétamide N-iodé, en employant :

Formamide.....	2 ^g , 25
Éther acétique pur.....	100 ^{cm³}
Iode pulvérisé.....	9 ^g , 50

La décoloration est obtenue au bout de 2 heures et nécessite l'emploi de 12^g d'oxyde d'argent.

On filtre à la trompe et l'on expose le liquide à l'action d'un courant d'air sec, jusqu'à réduction à 10^{cm³}.

La solution ainsi concentrée, abandonnée dans un cristalliseur, fournit des cristaux de formamide N-iodé, parfois souillés de longues aiguilles d'iode. Le produit solide ainsi obtenu est trituré au mortier à trois ou quatre reprises avec, chaque fois, 2^{cm³} à 3^{cm³} de chloroforme. Quand ce dernier n'est plus coloré en violet, on essore au papier le formamide N-iodé. Suivant la rapidité de l'opé-

ration, le corps obtenu possède une teinte jaunâtre ou brunâtre. Il est indispensable de procéder immédiatement à son analyse.

Analyse.

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	pour H-CO-NH-I.
Iode pour 100-....	75,00	74,85	75,13	74,26
Azote »	8,17	8,04	8,20	8,18

Propriétés. — Le formamide N-iodé fond vers 95°, en un liquide rouge brun qui perd de l'iode.

Il commence à se décomposer aussitôt après sa formation; on ne peut guère le conserver pendant plus de 10 minutes sans qu'il brunisse notablement. Il ne se conserve pas dans le vide ni dans une atmosphère de gaz carbonique.

Il est très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique; il est soluble dans l'éther acétique et dans l'éther éthylique et très peu soluble dans l'éther de pétrole, le benzène et le chloroforme.

Au bout de peu de temps, il devient tout à fait brun. Trituré alors avec du chloroforme, il ne lui cède pas d'iode, ce qui prouve que la coloration brune n'est pas due à la présence d'iode libre. Projeté dans l'eau, il s'y dissout en donnant une liqueur d'abord incolore, puis légèrement jaunâtre, qui décompose instantanément l'iode de potassium en solution neutre ou acide, avec mise en liberté d'iode.

La solution aqueuse de ce corps brun se colore en brun par élévation de la température, puis elle perd totalement son iode à l'ébullition et redevient incolore.

Cette même solution aqueuse, abandonnée à elle-même, pendant 15 minutes, à la température ordinaire, présente une coloration brune, avec un dépôt d'iode.

Additionnée de nitrate d'argent, elle donne d'abord un

lousse à peine perceptible, qui croît rapidement pour se transformer en un abondant précipité jaunâtre d'iodure d'argent au bout de 10 à 15 secondes.

La solution alcoolique ou acétonique de formamide N-iodé ou de produit brun auquel il donne naissance spontanément fournit, par addition de quelques gouttes d'ammoniaque, un précipité gris qui, desséché, détone par le choc ou la chaleur. Si l'on ne filtre pas immédiatement pour isoler ce précipité gris, il se transforme, en quelques secondes, en un précipité d'iodoforme, laissant au-dessus de lui un liquide limpide et incolore.

Les différentes propriétés du formamide N-iodé montrent que, comme les autres amides N-iodés, il contient tout son iode à l'état *actif*, ce qui conduit à considérer ce corps comme un dérivé de l'acide hypoiodéux, un amide secondaire mixte : formique et hypoiodéux.

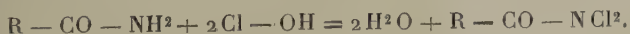
CONCLUSIONS.

Les faits rapportés dans le présent Mémoire permettent de formuler les conclusions suivantes :

1° L'acide hypochloreux libre et les amides se combinent molécule à molécule, avec élimination d'eau, en donnant des composés N-chlorés, suivant l'équation



2° L'acide hypochloreux libre et les amides peuvent encore se combiner dans la proportion de 2 molécules d'acide pour 1 molécule d'amide, en donnant des composés N-dichlorés, dont j'ai signalé l'existence pour la première fois :

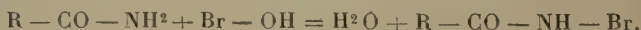


3° Les dérivés N-monochlorés des amides sont cristallisés, blancs et relativement stables; les dérivés N-dichlorés sont liquides, jaunes, corrosifs et très instables; leur instabilité est d'autant plus grande que leur poids moléculaire est plus faible, le premier terme de la série, le formamide N-dichloré, se décomposant spontanément avec explosion, à partir de 0°.

Le chlore de ces deux classes de composés est à l'état *actif*, il dérive de l'acide hypochloreux $\text{Cl} - \text{OH}$, dont il est le radical *hypochoryle* $\text{Cl} -$.

En résumé, ces dérivés sont des corps semi-organiques semi-minéraux, véritables amides de l'acide hypochloreux; les amides N-monochlorés étant des amides secondaires mixtes : organiques et hypochloreux, et les amides N-dichlorés, des amides tertiaires mixtes : organiques et dihypochloreux.

4° L'acide hypobromeux libre et les amides se combinent en proportion équimoléculaire pour donner des dérivés N-bromés suivant l'équation



Il y a toujours élimination d'eau, excepté dans l'action de l'acide hypobromeux sur l'acétamide; la combinaison est, dans ce dernier cas, intégrale; elle aboutit à la formation de l'hypobromite d'acétamide $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{NH}^2$, BrOH , ainsi que l'a déjà montré M. François.

5° Les amides N-bromés ainsi obtenus sont cristallisés, blancs et moins stables que les composés monochlorés correspondants. Leur stabilité diminue avec leur poids moléculaire. Le brome y est tout entier à l'état *actif*; il dérive de l'acide hypobromeux $\text{Br} - \text{OH}$, dont il est le radical *hypobromyle* $\text{Br} -$. Ce sont donc des corps semi-organiques semi-minéraux, qu'on doit considérer comme des amides secondaires mixtes : organiques et hypobromeux.

6° La combinaison de l'acide hypoiodieux naissant et des amides donne lieu à la production de composés cristallisés, blancs, qui décomposent l'iodure de potassium en mettant en liberté 2 atomes d'iode pour un seul atome d'iode contenu dans leur molécule. Comme les composés chlorés et bromés correspondants, ils décolorent l'indigo et oxydent l'anhydride arsénieux. Il est donc incontestable que l'halogène des amides N-iodés est à l'état *actif*, que cet halogène dérive de l'acide hypoiodieux $I-OH$ dont il est le radical *hypoiodyle* $I-$; par suite, les amides N-iodés sont des corps semi-organiques semi-minéraux, qui doivent être regardés comme des amides secondaires mixtes : organiques et hypoiodieux. Leur mode de préparation et leurs propriétés conduisent à penser qu'ils se forment d'après l'équation



Ils sont d'autant plus instables que leur poids moléculaire est plus faible.

7° Les amides hypoiodieux, en solution dans l'acétone, donnent, avec quelques gouttes d'ammoniaque, des précipités gris qui, desséchés, détonent par le choc et la chaleur. Ces précipités, qui décomposent l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, semblent présenter des liens de parenté avec les iodures d'azote.

8° J'ai préparé les corps nouveaux suivants :

- a. Formamide N-dichloré;
- b. Acétamide N-dichloré;
- c. Propionamide N-dichloré;
- d. Formamide N-iodé;
- e. Propionamide N-iodé.

9° J'ai modifié avantageusement les modes de préparation de l'hypobromite d'acétamide et de l'acétamide N-iodé. En outre, j'ai donné du formamide bromé,

entrevu par Hofmann, un procédé de préparation permettant d'obtenir ce corps en quantité suffisante pour son étude.

10° Je crois pouvoir exprimer l'opinion que tous les amides N-halogénés et toutes les amines N-halogénées sont des composés hypochloreux, hypobromeux et hypo-iodieux, et qu'ils forment trois grandes séries de corps qui sont respectivement des dérivés de substitution acidylés ou alcoylés (ou aarylés) des ammoniacques chlorées, bromées et iodées.

11° La déshydratation du sel ammoniacal, dans la préparation du propionamide, est précédée de la formation du bi-propionate. La molécule d'acide supplémentaire de ce sel acide formé transitoirement passe ensuite à la distillation et peut être recueillie séparément. Le même fait ayant déjà été signalé par M. François, à propos de l'acétamide, il est probable qu'il s'agit là d'un phénomène général. S'il en est bien ainsi, il y aurait avantage à préparer les amides de la série grasse en déshydratant non plus les sels ammoniacaux neutres, mais les sels ammoniacaux acides.

**SYNTHÈSES AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM ;
VII. PRÉPARATION ET ÉTUDE DE QUELQUES MONO-
ALCOYL ET DIALCOYLCAMPHRÉS ET DE LEURS
DÉRIVÉS ;**

PAR MM. A. HALLER ET J. LOUVRIER ⁽¹⁾.

Les études qui font l'objet de ce Mémoire constituent le prolongement de celles publiées précédemment par l'un de nous et son regretté préparateur, Édouard Bauer. Elles font ressortir le caractère général de la méthode préconisée pour la préparation des dérivés substitués des cétones cycliques et linéaires.

Nous croyons superflu de refaire l'historique des alcoylcamphres et renvoyons le lecteur à notre Mémoire paru dans les *Annales de Chimie* ⁽²⁾.

Ce travail est divisé en deux Parties :

Dans la première Partie se trouvent exposées la préparation et les propriétés principales des monoalcoyl et des dialcoylcamphres, homologues supérieurs des dérivés méthylés déjà décrits.

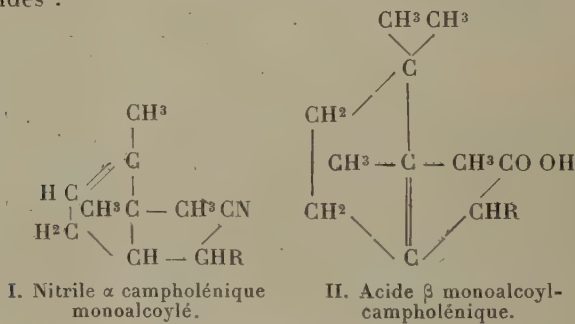
La seconde Partie est consacrée à l'étude des oximes des monoalcoylcamphres et de leurs produits de déshydratation, les nitriles campholéniques actifs α -substitués. Ces nitriles fournissent à leur tour, par hydratation, des amides inactives qui, par saponification, sont transformées en acides campholéniques monoalcoylés.

⁽¹⁾ Jean Louvrier est tombé au champ d'honneur le 20 juillet 1916.

⁽²⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. VIII, 1917, p. 117.

Comme pour le nitrile méthylcampholénique α , le traitement des homologues supérieurs par la potasse alcoolique a eu pour effet de convertir la molécule active en un composé inactif.

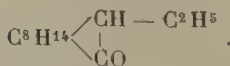
Nous continuerons donc à admettre pour les nitriles la formule I, tandis que nous attribuerons la formule II aux acides monoalcoylcampholéniques ainsi qu'à leurs amides :



Nous devons à l'obligeance de M. Wallerant d'avoir pu étudier quelques-uns de nos dérivés au point de vue cristallographique. Nous le remercions du précieux concours qu'il a bien voulu nous donner.

PREMIÈRE PARTIE.

Éthylcamphre



Dans un ballon sec muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à brome on introduit : 150^g camphre sec, 40^g amidure de sodium pulvérisé, 500^g environ de benzène anhydre sans thiophène.

On chauffe 5 heures au bain-marie, on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans un poids connu d'acide sulfurique dilué. Nous avons jugé utile d'interposer un barboteur à mercure qui permet de constater le dégagement gazeux. Lorsque ce dégagement a cessé, on pèse l'acide sulfurique contenant le sulfate d'ammoniaque. Le poids d'ammoniaque recueilli a toujours été inférieur à la quantité théorique. Au lieu de 17^g, nous n'en avons recueilli que de 13^g à 15^g. A l'aide de l'entonnoir à brome on fait tomber, par petites portions, 150^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de benzène. La réaction est vive. On constate un précipité d'iodure de sodium. On chauffe encore quelques heures. Après refroidissement, on ajoute de l'eau; l'amidure de sodium qui n'a pas réagi et le camphre sodé, qui n'a pas fixé de radical — C^2H^5 , sont décomposés, tandis que l'iodure de sodium se dissout. On décante la solution benzénique. On lave à l'eau à plusieurs reprises. On sèche sur du chlorure de calcium et l'on élimine le benzène.

On distille ensuite le résidu dans le vide. Le camphre passe de 90° à 105° sous 14^{mm} et l'éthylcamphre passe au-dessus de 108°.

Pour avoir un produit bien exempt de camphre on distille à plusieurs reprises avec une colonne.

Nous avons obtenu un rendement de 45 à 50 pour 100 en produit très pur. L'éthylcamphre est un liquide incolore, bouillant à 108° sous 14^{mm}; son odeur rappelle un peu celle du camphre.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.	10 ^g ,889
Poids du même volume d'éthylcamphre	
à 0°.	10 ^g ,095

$$D_0^0 = 0,927.$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

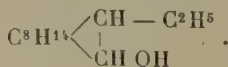
	I.	II.
Poids de substance.....	0,2454 ^g	0,3027 ^g
» de CO ₂	0,7185	0,8862
» de H ₂ O.....	0,2416	0,3379
soit		
	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	79,86	79,84
H »	10,93	12,33
		Calculé pour C ¹² H ²⁰ O.
		80
		11,11

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,6639	2 ^g ,7926
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 7^{\circ}26'$	$+ 12^{\circ}48'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 44^{\circ}40'$	$+ 45^{\circ}29'$

Ce corps est bien celui signalé par Brühl (¹). Cet auteur a donné comme constante un point d'ébullition de 131°-136° sous 42^{mm}; mais il avait obtenu 8^g de monoéthylcamphre pour 1^{mol} de camphre mise en œuvre, c'est-à-dire un rendement de 4 pour 100 environ.

Éthylbornéol



Nous avons réduit l'éthylcamphre à l'aide du sodium et de l'alcool absolu. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on dissout 20^g de monoéthylcamphre dans 100^g d'alcool absolu et l'on ajoute à la solution 17^g de sodium en morceaux. La réaction s'accélère pendant les premières

(¹) *D. d. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3382.

minutes. Au bout de 15 minutes, le dégagement d'hydrogène est plus lent. Il faut alors chauffer à 150°, dans un bain d'huile, jusqu'à complète dissolution du sodium.

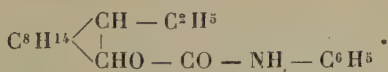
Par refroidissement, le contenu du ballon se prend en masse. On ajoute de l'eau et l'on extrait à l'éther. Après lavage et décantation de la solution étherée, on la sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille le dissolvant.

Dans le vide, l'éthylbornéol distille à 110° sous 14^{mm}; c'est un liquide incolore de consistance huileuse, à odeur de bornéol.

Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,6363	2 ^g ,6322
VOLUME.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
DéviatiOn lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^{\circ}4'$	+ 9°44'
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 37^{\circ}4'$	+ 36°59'

Phényluréthane du monoéthylbornéol



On dissout 3^g de monoéthylbornéol dans quelques centimètres cubes de ligroïne anhydre. On ajoute 2^g d'isocyanate de phényle. On laisse au repos 24 heures. Au bout de ce temps, on évapore la ligroïne. On ajoute quelques gouttes d'alcool et l'on abandonne à une température de 0° environ. Au bout de 10 à 15 jours, on obtient une masse cristalline qu'on essore et qu'on fait cristalliser à nouveau.

La phényluréthane de l'éthylbornéol se présente sous forme de cristaux blancs microscopiques qui fondent à 47°. Très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, elle est presque insoluble dans la ligroïne.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,2017
» de CO ²	0,5592
» de H ² O.....	0,1601

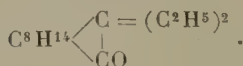
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3672
Température.....	18°
Pression barométrique.....	755 ^{mm} ,3
Volume d'azote.....	15 ^{cm} ³ ,8

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁷ O ² N.
C pour 100.....	75,61	75,75
H »	8,82	8,97
N »	4,89	4,65

Diéthylcamphre



Dans le ballon d'un appareil monté comme celui qui nous a servi pour la préparation du monoéthylcamphre, on introduit : 80^g monoéthylcamphre, 18^g amidure de sodium pulvérisé, 300^g xylène anhydre.

On chauffe au bain d'huile à 160°; le dégagement du gaz est lent et s'arrête au bout de 3 à 4 heures. On recueille de 3^g à 4^g d'ammoniaque, ce qui prouve que le monoéthylcamphre se sode très incomplètement. On ajoute, par portions, 80^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de xylène. On a un précipité d'iodure de sodium. Au bout de 4 heures d'ébullition, on laisse le ballon se refroidir, on ajoute de l'eau, on décante; on lave, on sèche la solution xylénique sur du chlorure de calcium; on distille le xylène; on rectifie le résidu dans le vide et,

sous 14^{mm} de pression, on recueille 50^g de monoéthylcamphre, puis une portion intermédiaire de 108° à 130°, enfin un produit qui est le diéthylcamphre.

Le rendement moyen de plusieurs opérations est de 18 pour 100. Le diéthylcamphre est un liquide incolore n'ayant plus l'odeur de camphre et qui bout à 132°-133° sous 14^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,889
Poids d'un égal volume de diéthyl- camphre à 0°.....	10 ^g ,5587

$$D_0^0 = 0,969.$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1981
» de CO ²	0,5849
» de H ² O.....	0,2027

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁴ O.
C pour 100.....	80,76	80,52
H »	11,53	11,37

Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique 15°).

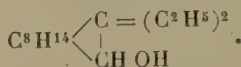
	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5303	0 ^g ,7443
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 4^{\circ}48'$	+ 6°48'
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 90^{\circ}30'$	+ 91°21'

Brühl (1) avait constaté la formation d'un produit distillant à température plus élevée que son monoéthyl-

(1) *D. d. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3382.

camphre. Il a obtenu quelques centimètres cubes d'une huile à odeur de cannelle distillant à 156°-168° sous 10^{mm}. Nous n'avons jamais obtenu de produit analogue.

Diéthylbornéol



On dissout 20^g de diéthylcamphre dans 80^g d'alcool absolu; on ajoute à cette solution 15^g de sodium en morceaux; on termine la réduction en chauffant à 150° dans un bain d'huile. Après addition d'eau, on extrait à l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille l'éther.

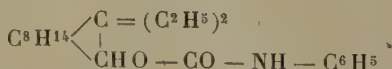
Dans le vide, on recueille le diéthylbornéol.

C'est un produit incolore très visqueux qui bout à 134° sous 12^{mm}. Son odeur rappelle celle du bornéol.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,24,3	2 ^g ,3243
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^\circ 20'$	+ 12°
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 56^\circ 41'$	+ 51°37'

Phényluréthane du diéthylbornéol



L'isocyanate de phényle ne se combine pas au diéthylbornéol même à la température d'ébullition de la ligroïne ou du benzène.

Nous avons chauffé en tube scellé à 100° , pendant 4 heures, 8^g,8 diéthylbornéol, 5^g isocyanate de phényle, 99^{cm³} ligroïne anhydre.

On évapore la ligroïne; la phényluréthane se prend très lentement en masse. On la fait cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. La phényluréthane du diéthylbornéol se présente en aiguilles blanches microscopiques très solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, assez soluble dans l'éther, très peu dans l'éther de pétrole. Elle fond à 106° .

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.....	0,1651 ^g
» de CO ₂	0,4649
» de H ² O.....	0,1405

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0,4997
Volume d'azote.....	16 ^{cm³} ,6
Température.....	19°
Hauteur barométrique.....	756 ^{mm} ,7

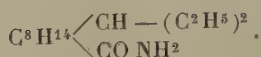
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ³¹ O ² N.
C pour 100.....	76,80	76,59
H ».....	9,45	9,42
N ».....	4,6	4,25

Détermination du pouvoir rotatoire (solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0,6499	0,5785
Volume.....	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 2^{\circ}50'$	$+ 2^{\circ}26'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 43^{\circ}35'$	$+ 42^{\circ} 3'$

Diéthylcampholamide



Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit : 20^g diéthylcamphre, 10^g amidure de sodium pulvérisé (grand excès), 200^g xylène; on chauffe au bain d'huile, à l'ébullition du xylène, pendant 15 heures.

La solution devient brun foncé. On laisse refroidir et l'on ajoute de l'eau peu à peu. Après décantation et lavage à l'eau, on distille le xylène. Dans le vide, le diéthylcamphre distille d'abord, puis on recueille un produit légèrement jaune qu'on rectifie à nouveau.

La diéthylcampholamide distille à 185° sous 12^{mm}; elle cristallise dans l'alcool à 80 pour 100 en paillettes blanches qui fondent à 75°. Elle est très soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther.

Nous avons obtenu 70 pour 100 de rendement.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance.	0 ^g , 1287
» de CO ²	0,3529
» de H ² O.	0,1371

Dosage d'azote.

Poids de substance.	0 ^g , 2912
Volume d'azote.	16 ^{cm} ³ , 4
Température.	18°
Hauteur barométrique.	762 ^{mm} , 3

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²² ON.
C pour 100.	74,77	74,66
H » 11,83		12,00
N » 6,51		6,22

Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 18°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1530	0 ^g ,2681
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviati ⁿ lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 1^{\circ} 10'$	$+ 2^{\circ} 4'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 76^{\circ} 15'$	$+ 77^{\circ} 5'$

Acide diéthylcampholique



On dissout 13^g de diéthylcampholamide dans la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique à 66° B. Il faut ajouter l'acide très doucement, pour éviter tout échauffement. A l'aide d'un entonnoir à brome plongeant dans la solution sulfurique de l'amide, on introduit 4^g, 2 de nitrite de sodium en solution concentrée. On opère dans un mélange réfrigérant, afin que la température ne s'élève pas au-dessus de 10°. A la fin de l'opération, tout est pris en masse. On laisse le contenu du ballon revenir à la température du laboratoire.

On ajoute de l'eau goutte à goutte; on termine la réaction en chauffant 1 heure à 60°.

On extrait à l'éther l'acide et l'amide non saponifiée. On sépare ces deux produits en traitant par le carbonate de sodium; le sel de sodium de l'acide se dissout dans l'eau et l'amide reste en solution. L'acide diéthylcampholique est mis en liberté par addition d'acide à la solution de son sel de sodium. On l'extrait à nouveau à l'éther. Cette solution étherée est évaporée.

L'acide diéthylcampholique se présente en beaux cristaux fondant à 78°. Il distille à 157° sous 20^{mm}. Il est

soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans le benzène.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		g
Poids de substance.....		0,1885
» de CO ²		0,5160
» de H ² O.....		0,1952
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ⁶ O ² .
C pour 100.....	74,64	74,38
H »	11,51	11,50

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5137	0 ^g ,3449
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 3^\circ 8'$	$+ 2^\circ 10'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 60^\circ 59'$	$+ 62^\circ 49'$

L'acide diéthylcampholique cristallisé dans l'alcool se

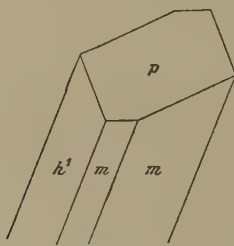


Fig. 1.

présente en prismes monocliniques généralement non terminés et très allongés suivant l'axe.

Les cristaux présentent les faces pm avec l'orthopinacôïde h^1 .

Angles mesurés.

L'angle \widehat{mm} suivant g est	$111,0^{\circ}$
L'angle $\widehat{mh^1}$ » est	$124,4$
L'angle $\widehat{ph^1}$ » est	$99,8$

Vu en lumière polarisée convergente, ce corps se présente comme biaxe, peu biréfringent et positif.

Il possède un clivage m très facile. Nous n'avons pu définir le plan des axes optiques, car la faible cohésion

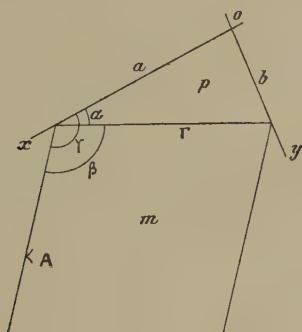


Fig. 2.

des cristaux suivant ce clivage m ne permet pas d'avoir facilement des lames minces suivant d'autres directions.

Si nous désignons par α et β les longueurs interceptées sur les axes OX et OY par une face m , on a (fig. 2) :

$$A = \frac{mm}{2} = 34^{\circ},2 \quad \frac{a}{b} = \cot \alpha,$$

$$\gamma = ph^1 = 99^{\circ},8$$

$$\cos \Gamma = \sin A \cos \gamma,$$

$$\cos A = \sin \Gamma \cos \alpha,$$

$$\cos \Gamma = \sin A \left[-\sin \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

et

$$\begin{aligned}
 \log \cos(-\Gamma) &= \log \cos(\pi - \Gamma) \\
 &= \log \sin A + \log \sin 9^{\circ},8 = \bar{2},94861, \\
 \pi - \Gamma &= 84^{\circ},54, \quad \Gamma = 95^{\circ},6, \\
 \cos A &= \sin(\pi - \Gamma) \cos \alpha, \\
 \log \cos A &= \log \sin(\pi - \Gamma) + \log \cos \alpha = \bar{1},92012, \quad \alpha = 33^{\circ},41, \\
 \log \cot \alpha &= 0,17620, \quad \frac{a}{b} = 1,502, \\
 \text{Paramètres du cristal} &: 1,502 : 1 : x.
 \end{aligned}$$

Nous n'avons pas de face permettant de déterminer x .

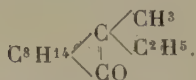
Diéthylcampholate de potassium.

Obtenu en saturant l'acide avec du bicarbonate de potassium évaporant et reprenant par l'alcool qui dissout le sel organique formé. Ce sel cristallise dans l'eau.

Analyse. — Substance, 0^g,2673; SO⁴K² obtenu, 0^g,0810.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁵ O ² K.
K pour 100.....	6,62	6,76

Méthyléthylcamphre



Pour préparer ce camphre dialcoylé, nous ne sommes pas partis de l'éthylcamphre qui se sode mal.

Nous avons sodé 100^g de monométhylcamphre avec 24^g d'amidure de sodium et nous avons ajouté 95^g d'iodure d'éthyle suivant le processus indiqué plus haut.

Le méthylcamphre que nous avons employé contenait encore un peu de camphre et de diméthylcamphre, car les

points d'ébullition de ces trois corps sont très voisins, de 95° à 105° sous 12^{mm} .

Mais après la réaction avec l'iodure d'éthyle, il est facile de séparer l'éthylcamphre et le diméthylcamphre du produit que nous cherchons.

Le méthyléthylcamphre est un liquide incolore distillant à 112° - 114° sous 11^{mm} . Dans cette opération le rendement est de 30 à 35 pour 100.

Détermination de la densité.

Poids d'eau	10 ^g ,562
Poids d'un égal volume de méthyléthylcamphre.....	10 ^g ,183

$$D_4^0 = 0,964.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

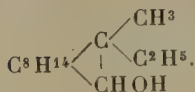
Poids de substance.....	0,2065 ^g
» de CO ²	0,6098
» de H ² O.....	0,2100

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²² O.
C pour 100.....	80,56	80,41
H » 	11,30	11,34

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

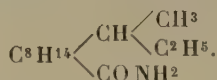
	I.	II.
Poids de substance.....	3 ^g ,1731	2 ^g ,0059
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 31^{\circ}42'$	$+ 19^{\circ}48'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{16} = + 99^{\circ}54'$	$+ 98^{\circ}39'$

Méthyléthylbornéol

On dissout 25^g de méthyléthylcamphre dans 80^g d'alcool absolu; à la solution on ajoute 18^g de sodium. On termine la réaction en chauffant à 160°. Après addition d'eau, extraction à l'éther et rectification du produit, on obtient le méthyléthylbornéol, liquide épais incolore et distillant à 120° sous 13^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,6799	3 ^g ,041
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^\circ 26'$	$+ 11^\circ 52'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 38^\circ 18'$	$+ 39^\circ 1'$

Méthyléthylcampholamide

A 30^g de méthyléthylcamphre dissous dans 100^g de xylène, on ajoute 16^g d'amidure de sodium pulvérisé. On chauffe 18 heures à 180°. Après addition d'eau, on lave et l'on décante la solution. On distille le xylène et l'on rectifie sous pression réduite. On obtient 20° d'un produit qui est l'amide cherchée. La méthyléthylcampholamide distille à 180° sous 14^{mm} et fond à 60°. Elle cristallise dans l'alcool en paillettes blanches, très solubles dans le benzène, l'éther.

L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1861
» de CO ²	0,5054
» de H ² O.....	0,1988

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 2217
Volume d'azote.....	13 ^{cm} ³ , 1
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	767 ^{mm} , 1

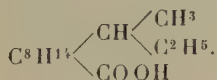
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²⁵ ON.
C pour 100.....	74,07	73,93
H »	11,87	11,84
N »	6,88	6,83

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g , 8236	1 ^g , 1543
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^{\circ} 14'$	$+ 8^{\circ} 32'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 75^{\circ} 42'$	$+ 73^{\circ} 55'$

Acide méthyléthylcampholique



On dissout 15^g de méthyléthylcampholamide dans l'acide sulfurique concentré. On introduit goutte à goutte, au sein de la liqueur, 5^g de nitrite de sodium en solution concentrée. On opère dans un mélange réfrigérant. Lorsque l'addition de nitrite est terminée, on laisse

le contenu du ballon reprendre la température du laboratoire.

On ajoute alors de l'eau goutte à goutte.

Après extraction à l'éther, on distille la majeure partie du dissolvant. On obtient l'acide méthyléthylcamphorique qui cristallise bien dans l'alcool aqueux.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et fond à 74°.

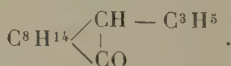
L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....	g	0,1934
» de CO ²		0,5219
» de H ² O.....		0,1986
soit		
	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	C ¹³ H ²⁴ O ² .
C pour 100.....	73,60	73,57
H »	11,49	11,32

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,0991	0 ^g ,2406
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 0^{\circ}34'$	$+ 1^{\circ}20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 57^{\circ}10'$	$+ 55^{\circ}24'$

Allylcamphre



Comme nous l'avons signalé précédemment, l'allylcamphre a déjà été obtenu par l'un de nous (1) en saponi-

(1) A. HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXVI, 1903, p. 790.

fiant l'allylcamphocarbonate de méthyle à l'aide de l'acide sulfurique à 30 pour 100, ou bien en calcinant l'allylhomocamphorate de plomb, enfin par allylation directe du camphre sodé au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure d'allyle.

Nous avons répété cette dernière réaction. Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs rendements consiste à soder le camphre au sein de l'éther pendant 5 heures. Pour 152^g de camphre et 40^g d'amidure, nous avons ajouté 170^g d'iodure d'allyle étendu d'éther anhydre. La réaction est vive. On chauffe 4 heures. Après addition d'eau, lavage et décantation, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille l'éther. On rectifie dans le vide. Le camphre passe entre 95° et 105° sous 14^{mm}.

Le monoallylcamphre distille à 118° sous 12^{mm}; c'est un liquide incolore.

Dans cette opération, nous avons obtenu un rendement de 30 à 36 pour 100 en monoallylcamphre. A côté de ce corps, on trouve de 6 à 10 pour 100 de diallylcamphre.

Nous avons opéré avec des dissolvants à point d'ébullition plus élevé. Mais alors on obtient de fortes proportions de résines ne distillant pas à 150° sous 12^{mm} et dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g , 4843
Poids d'un égal volume d'allylcamphre à 0°.....	10 ^g , 1585

$$D_0^0 = 0,969.$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	^g 0,1982	^g 0,1741
» de CO ²	0,5901	0,5193
» de H ² O.....	0,1882	0,1624

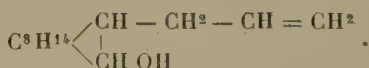
soit

	Trouvé.		Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O.
	I.	II.	
C pour 100.....	81,19	81,35	81,25
H » 	10,52	10,37	10,41

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 14°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,6509	1 ^g ,0046
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 5^{\circ} 8'$	$+ 8^{\circ} 2'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 78^{\circ} 51'$	$+ 80^{\circ} 7'$

Allylbornéol



Nous avons voulu réduire le groupement cétonique de l'allylcamphre sans toucher à la double liaison, et nous avons essayé comme agent de réduction l'amalgame de sodium à 4 pour 100 à froid et en milieu acide. Sur 10^g d'allylcamphre en solution dans l'alcool, nous avons fait réagir 300^g d'amalgame de sodium en acidifiant continuellement avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100. Le dégagement d'hydrogène est lent et dure 48 heures.

On évapore dans le vide une partie de l'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. A la rectification, nous avons obtenu notre produit primitif. Le corps ne s'est pas combiné à l'isocyanate de phényle, mais a donné l'oxime avec l'hydroxylamine.

Nous avons alors employé comme agent de réduction le sodium et l'alcool absolu. 17^g d'allylcamphre dissous dans 100^{cm}³ d'alcool absolu sont réduits par 15^g de

sodium. Au début, la solution devient d'un brun très foncé; puis, à mesure que la réduction s'opère, on constate une décoloration progressive jusqu'à n'avoir à la fin qu'un magma jaune paille. Après addition d'eau et extraction à l'éther, on obtient un produit qui distille à 119° sous 14^{mm} . L'allylbornéol est incolore, visqueux.

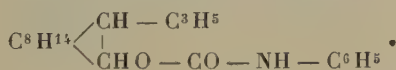
La double liaison n'a pas été réduite, car le produit obtenu fixe encore le brome.

Détermination du pouvoir rotatoire

(solution alcoolique à 16°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,8249	0 ^g ,5071
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviati on lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 1^{\circ}36'$	$+ 1^{\circ} 2'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{16} = + 19^{\circ}23'$	$+ 20^{\circ}22'$

Phényluréthane de l'allylbornéol



On chauffe 5 heures à 110° , en tube scellé, le mélange suivant :

3^g d'allylbornéol, 1^g,8 d'isocyanate de phényle, quelques centimètres cubes de ligroïne.

Le contenu du tube est évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Ce produit cristallin est abandonné plusieurs jours sur une assiette poreuse. On le dissout alors dans l'alcool. On évapore la majeure partie de l'alcool et l'on ajoute de la ligroïne : on a de suite un précipité de cristaux très fins et blancs fondant à 64° .

La phényluréthane de l'allylbornéol est très soluble dans la benzine, l'alcool et l'éther, presque insoluble dans la ligroïne.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1733
» de CO ²	0,4869
» de H ² O.....	0,1363

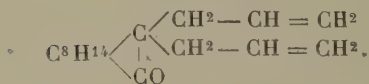
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3066
Volume d'azote.....	12 ^{cm} ³ ,6
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	767 ^{mm} ,2

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁷ O ² N.
C pour 100.....	76,62	76,67
H ».....	8,74	8,62
N ».....	4,73	4,47

Diallylcamphre



On sode 80^g de monoallylcamphre avec 17^g d'amidure de sodium pulvérisé au sein de l'éther anhydre. Au bout de 6 heures, on constate un dégagement de 6^g d'ammoniaque.

Il reste donc de l'amidure non attaqué. On décante la solution étherée d'allylcamphre sodé dans un autre ballon, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air et de ne pas entraîner l'amidure qui reste au fond du ballon. On opère dans une atmosphère d'hydrogène.

Nous avons jugé cette décantation nécessaire, vu la facilité avec laquelle l'excès d'amidure réagit sur le diallylcamphre.

On ajoute à la solution d'allylcamphre sodé 70^g d'io-

de d'allyle étendu d'éther. On chauffe 4 heures. Après lavage à l'eau, décantation, séchage sur le chlorure de calcium, on distille l'éther. Par distillation dans le vide, on recueille une portion de monoallylcampbre qui n'a pas réagi, puis du diallylcampbre. Le rendement est de 22 à 24 pour 100.

Le diallylcampbre est un liquide légèrement jaune qui bout à 155° sous 16^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,889
Poids d'un égal volume de diallyl- campbre à 0°.....	10 ^g ,6971

$$D_0^0 = 0,982.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1882	0 ^g ,1622
» de CO ²	0,5700	0,4910
» de H ² O.....	0,1730	0,1530

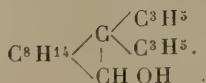
soit

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ¹⁶ H ²⁴ O.
C pour 100.....	82,60	82,56	82,75
H »	10,21	10,48	10,34

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,5427	1 ^g ,6121
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_0 = + 8^\circ 2'$	$+ 24^\circ 34'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 148^\circ$	$+ 152^\circ 22'$

Diallylbornéol



On dissout 15^g de diallylcamphre dans 100^{cm}³ d'alcool absolu et l'on ajoute 18^g de sodium en morceaux.

La réaction est vive au début. Le liquide ne brunit pas comme dans la réduction du monoallylcamphre. Après dissolution complète du sodium, on laisse le ballon se refroidir. On reprend par l'eau et l'éther. La solution étherée, lavée et séchée sur le chlorure de calcium, est distillée. Le résidu de la distillation est mis à cristalliser.

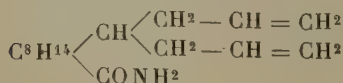
. Dans l'éther, on obtient des cristaux tabulaires de diallylbornéol. Ils fondent à 47°.

Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool et le benzène, moins solubles dans l'éther.

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 18°).

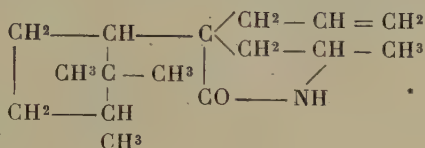
	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,3425	0 ^g ,2793
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = 2^\circ 40'$	$2^\circ 12'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = 77^\circ 51'$	$78^\circ 46'$

Diallylcampholamide



ou

Triméthyl-2.2.3-cyclopentylallylméthylpyrrolidone



A une solution de 24^g de diallylcamphre dans le toluène, on ajoute 7^g d'amidure de sodium pulvérisé. On chauffe 18 heures à 120°. La transformation du diallylcamphre est presque intégrale. Après décomposition par l'eau, lavage et séchage de la solution, on distille le toluène. Par rectification dans le vide, on obtient un corps jaune, liquide épais, distillant à 212° sous 15^{mm}.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.....	0,2660 ^g	0,1836 ^g
» de CO ₂	0,7531	0,5205
» de H ₂ O.....	0,2560	0,1804

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3126
Température.....	16°
Volume d'azote.....	15cm ³ ,7
Hauteur barométrique.....	757 ^{mm} ,4

soit

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ²¹ ON.
	I.	II.	
C pour 100.....	77,21	77,32	77,11
H »	10,71	10,92	10,84
N »	5,78	»	5,66

Pouvoir rotatoire (solution alcoolique).

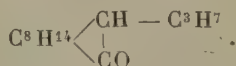
	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,8477	0 ^g ,8352
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 3^\circ 26'$	$3^\circ 20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{18} = + 40^\circ 30'$	$39^\circ 54'$

Essais de saponification de la diallylcampholamide?— Nous avons tenté de saponifier cet amide avec des vapeurs nitreuses. La diallylcampholamide est très peu soluble à froid dans l'acide sulfurique. Nous avons opéré cette dissolution en laissant le ballon dans de la glace. Pour 10^g d'amide, il a fallu 500^g d'acide sulfurique.

Nous avons ajouté 2^g,8 de nitrite de sodium en solution concentrée. Après addition d'eau, nous n'avons pu obtenir qu'une résine brune, insoluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans les liqueurs alcalines.

Nous avons essayé d'opérer en liqueur chlorhydrique. Cet acide ne dissout pas l'amide, mais l'émulsionne. Nous avons retrouvé notre amide.

Cet insuccès nous fait penser que l'on n'a probablement pas à faire avec de la diallylcampholamide, mais bien avec son isomère, la triméthylcyclopentylallylméthylpyrrolidone. Nous reviendrons plus tard sur cette réaction.

Propylcamphre

On chauffe au sein du toluène 146^g de camphre sec avec 40^g d'amidure de sodium pulvérisé. Le camphre est presque totalement sodé au bout de 4 heures. On intro-

duit à l'aide d'un entonnoir à brome 170^g d'iodure de propyle dilué dans son volume de toluène. On termine la réaction en chauffant encore 4 heures.

On ajoute de l'eau dans le ballon, l'iodure de sodium se dissout et l'amidure de sodium non entré en réaction se décompose. On décante et l'on sèche la solution toluénique. On distille le toluène. Dans le vide, on distille d'abord le camphre, puis on obtient une portion liquide qu'il faut distiller à plusieurs reprises pour ne plus avoir de traces de camphre. Ce propylcamphre distille à 116° sous 11^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,2687	
» de CO ²	0,7909	
» de H ² O.....	0,2788	
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²² O.
C pour 100.....	80,28	80,41
H »	11,53	11,34

Détermination du pouvoir rotatoire (dans l'alcool à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,6400	0 ^g ,9893
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 3^{\circ}52'$	+ 6° 2'
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 60^{\circ}24'$	+ 60°57'

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,4843
Poids d'un égal volume de propylcamphre à 0°.....	9 ^g ,8831

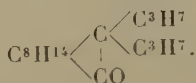
$$D_0^0 = 0,942.$$

Ce propylcamphre avait été obtenu par MM. Haller et

Minguin ⁽¹⁾ par l'action du propylate de sodium sur le camphre. Il était mélangé de propylbornéol, l'oxydation du mélange donnant le propylcamphre.

Nous avons complété l'identification de notre propylcamphre en le réduisant par le sodium et l'alcool. Nous avons obtenu le propylbornéol signalé par MM. Haller et Minguin. Ce sont des cristaux incolores distillant à 110° sous 11^{mm} et fondant à 59°.

Dipropylcamphre



A une solution de 50^g de monopropylcamphre dans 300^g de cumène, on ajoute 10^g d'amidure de sodium bien pulvérisé. On chauffe à 200° au bain d'huile. La solution brunit rapidement. On constate un dégagement de 2^g environ d'ammoniaque.

Au bout de 4 heures, on décante la solution cuménique dans un autoclave. On ajoute 45^g d'iodure de propyle et l'on chauffe 10 heures à 250°.

On constate l'existence d'un peu d'iodure de sodium au fond de l'autoclave. Après addition d'eau, lavage, décantation, on retrouve à la distillation sous pression réduite la plus grande partie du monopropylcamphre, puis quelques centimètres cubes (3 à 4) d'un liquide jaune distillant de 120° à 200° sous 12^{mm}, enfin des résines brunes.

Nous avons effectué une série d'opérations où nous avons fait varier les conditions expérimentales, les dissolvants, les temps et les températures de chauffage. Nous

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLII, 1906, p. 1309.

avons toujours obtenu des rendements inférieurs à ceux de l'expérience sus-indiquée.

Nous avons réuni les produits de plusieurs opérations et nous avons pu isoler, après plusieurs fractionnements, un produit liquide, légèrement jaune et qui distille à 157° sous 14^{mm} .

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

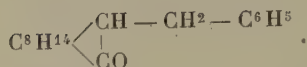
Poids de substance.....		$0,2128^g$	
» de CO_2		$0,6340$	
» de H_2O		$0,2231$	
soit			
	Trouvé.	Calculé	
		pour	
		$\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{O}$.	
C pour 100.....	$81,26$	$81,35$	
H ».....	$11,65$	$11,85$	

Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	$0^g,6011$	$0^g,8278$
Volume.....	10^{cm^3}	10^{cm^3}
Déviatiou lue avec une colonne		
de liquide de 10^{cm}	$\alpha_D = + 3^{\circ}12'$	$+ 4^{\circ}30'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 53^{\circ}13'$	$+ 54^{\circ}21'$

Les difficultés de préparation de ce produit en quantité appréciable nous ont fait renoncer momentanément à la recherche et à l'étude de la dipropylcampholamide et de l'acide dipropylcampholique.

Benzylcamphre



Nous avons essayé avec des radicaux cycliques la méthode qui nous a servi pour fixer sur le camphre des radicaux aliphatiques.

Le benzylcamphre a été préparé par l'un de nous à l'aide de diverses méthodes ⁽¹⁾.

Nous avons fait réagir 70^g d'amidure de sodium pulvérisé sur 250^g de camphre dissous dans du toluène. Le dégagement d'ammoniaque cesse au bout de 3 heures. On ajoute alors par portions 220^g de chlorure de benzyle. La réaction est très vive; on la termine en chauffant à l'ébullition pendant 3 heures.

Après refroidissement, on reprend par l'eau qui décompose l'amidure de sodium en excès et qui dissout le chlorure de sodium formé. On distille le toluène. Sous pression réduite un peu de camphre passe d'abord, puis, à 175° sous 12^{mm}, le benzylcamphre distille. Il se forme toujours un peu de dibenzylcamphre.

Nous avons ainsi obtenu 170^g de benzylcamphre fondant à 51°. On a un rendement de 62 pour 100. Le benzylcamphre cristallise bien lorsqu'on amorce le liquide qui a distillé à 175° sous 12^{mm}, mais il reste toujours un produit liquide surnageant les cristaux et, dans ce produit liquide, on peut isoler par de nouveaux fractionnements de petites quantités de dibenzylcamphre.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.	^g 0,2092
» de CO ²	0,645
» de H ² O.	0,1685

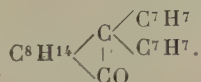
(¹) A. HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXII, 1891, p. 1490; t. CXIII, p. 22.

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ²² O.
C pour 100.....	84,09	84,29
H » 	8,95	9,09

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,4530	0 ^g ,6234
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^{\circ}38'$	$+ 9^{\circ}20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 146^{\circ}25'$	$+ 149^{\circ}43'$

Dibenzylcamphre

On chauffe 150^g de monobenzylcamphre dissous dans le toluène avec 30^g d'amidure de sodium pulvérisé. Au bout de 4 heures, on ajoute par petites portions 70^g de chlorure de benzyle dilué dans son volume de toluène. La réaction est assez vive. On chauffe encore 4 heures. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. On lave, on décante et l'on sèche la solution toluénique. Après distillation du dissolvant, on fractionne le résidu dans le vide. On retrouve 90^g de monobenzylcamphre et l'on obtient 55^g de dibenzylcamphre. Nous avons obtenu un rendement de 28 pour 100.

Le dibenzylcamphre distille à 255° sous 12^{mm}; il se prend en masse par refroidissement. Il n'est pas très soluble dans l'alcool, ni dans l'éther. Dans ce dernier dissolvant, il cristallise en beaux prismes fondant à 103°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....		^g 0,2007
» de CO ₂		0,6383
» de H ₂ O.....		0,1533
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ²⁸ O.
C pour 100.....	86,86	86,74
H ».....	8,48	8,43

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 26°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,1225	0 ^g ,1632
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 1^{\circ}16'$	$+ 1^{\circ}40'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{20} = + 103^{\circ}24'$	$+ 102^{\circ}7'$

Le dibenzylcamphre, cristallisé dans l'éther anhydre,

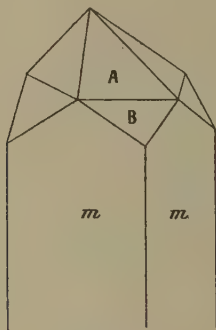


Fig. 3.

se présente en beaux cristaux quadratiques présentant les faces *m* et deux séries de troncatures sur les angles *a*.

Mesures goniométriques.

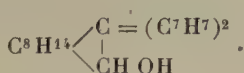
L'angle d'une face <i>m</i> avec A est de....	112. 0'
L'angle de deux faces A est de.....	136.32
L'angle de <i>m</i> avec B est de.....	123. 9
L'angle de deux faces B est de.....	113.30

L'axe est perpendiculaire à *p*. Si l'on prend A comme face directrice, on a les paramètres 1 : 0,4417. Ce qui donne pour notations de B (221).

C'est donc une face $a^{\frac{1}{4}}$.

On confirme en lumière polarisée convergente que ces cristaux sont uniaxes.

Ce corps est positif, peu biréfringent.

Dibenzylbornéol

Nous avons dissous à chaud 20^g de dibenzylcamphre dans 100^g d'alcool absolu. On ajoute 15^g de sodium.

Le dégagement d'hydrogène est tumultueux au début : lorsqu'il se calme, on chauffe jusqu'à complète disparition du sodium : le liquide devient jaune paille et mousse considérablement. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. On extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient de beaux cristaux blancs de dibenzylbornéol fondant à 84°.

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2543	0 ^g ,2095
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = - 0^{\circ}24'$	$- 0^{\circ}18'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{19} = - 15^{\circ}43'$	$- 14^{\circ}19'$

Le dibenzylbornéol cristallisé dans l'alcool absolu se présente en prismes orthorhombiques.

Les cristaux présentent les faces $pmg'e'b^x$; plusieurs faces de ces diverses formes manquent généralement, ce qui donne au cristal un aspect dissymétrique.

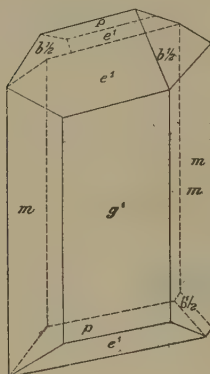


Fig. 4.

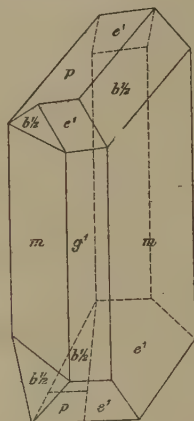


Fig. 5.

En lumière convergente, on constate que le cristal est biaxe. Le plan des axes optiques étant p .

Il a un clivage facile suivant m .

Les mesures des angles nous ont donné les chiffres suivants :

Angle de deux faces m	100.39°
Angle de m avec g^1	129.38
Angle de m avec b^x	119.29
Angle de g^1 avec e^1	109.48
Angle de deux faces e^1	160.22

On prend pour axes les axes binaires :

$$\alpha = \frac{1}{2} mm = 50,20,$$

$$\beta = pe^1 = 19,48,$$

$$\gamma = b^x p = 29,29,$$

on ajoute de l'eau, on lave et l'on décante la solution xylénique. On distille le xylène. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

Nous avons recueilli 20^g de produit jaune distillant à 300° sous 12^{mm}. Dans l'éther, nous avons obtenu la dibenzylcampholamide cristallisant en aiguilles microscopiques, fondant à 121° et très solubles dans le benzène et l'alcool.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,1865
» de CO ²	0,5633
» de H ² O.....	0,1506

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2751
Volume d'azote.....	10 ^{cm} ³ ,4
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	765 ^{mm} ,2

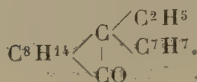
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ³¹ ON.
C pour 100.....	82,37	82,52
H ».....	9,02	8,88
N ».....	4,38	4,01

Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 19°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2717	0 ^g ,2524
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 0^\circ 54'$	$+ 0^\circ 52'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{19} = + 33^\circ 7'$	$+ 34^\circ 18'$

Éthylbenzylcamphre



On fait réagir 20^g d'amidure de sodium pulvérisé sur 94^g de benzylcamphre dissous dans du xylène. On chauffe pendant 4 heures à 180°; on ajoute alors, par petites portions, 60^g d'iodure d'éthyle dilué dans son volume de xylène. La réaction est vive. On chauffe encore 4 heures. On dissout l'iodure de sodium déposé au fond du ballon, en ajoutant de l'eau qui décompose aussi la petite quantité d'amidure de sodium qui n'est pas entré en réaction. On lave, on décante et l'on sèche la solution xylénique; après distillation du xylène, on rectifie dans le vide à l'aide d'une colonne à fractionner.

Sous 11^{mm}, le benzylcamphre distille à 176° et l'éthylbenzylcamphre à 193°. C'est un liquide un peu visqueux.

Malgré plusieurs distillations, le produit est toujours un peu jaune.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

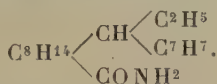
Poids de substance.....		^g 0,2147
» de CO ²		0,6637
» de H ² O.....		0,1827
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O.
C pour 200.....	84,31	84,44
H ».....	9,45	9,63

Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 23°).

Poids de substance.....	6 ^g ,8145
Volume.....	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une co- lonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^{\circ}30'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{19} = + 79^{\circ} 4'$

Le rendement de cette opération est environ de 25 pour 100.

Éthylbenzylcampholamide



On dissout 20^g d'éthylbenzylcamphre dans du xylène et l'on ajoute 8^g d'amidure de sodium bien pulvérisé.

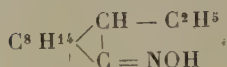
On chauffe au bain d'huile à 170°, pendant 16 heures. On ajoute alors de l'eau. On lave et l'on décante la solution xylénique. Après distillation du xylène, on rectifie le résidu sous pression réduite. Après une certaine quantité d'éthylbenzylcamphre, on recueille un produit qui passe à 230°-240° sous 12^{mm} : on ajoute un peu d'éther; l'éthylbenzylcampholamide cristallise lentement. On sépare de petits cristaux, peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et le benzène et qui fondent à 181°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

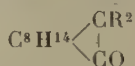
Poids de substance.....	^g 0,1490	
» de CO ²	0,4353	
» de H ² O.....	0,1344	
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁹ ON.
C pour 100.....	79,69	79,44
H »	10,02	10,10

SECONDE PARTIE.

Éthylcamphoroxime



Tous les dérivés monoalcoylés du camphre donnent des oximes, tandis que les composés de la forme



n'en donnent pas; dans ce dernier cas, il y a probablement un empêchement stérique (1).

On opère suivant la méthode de Crismer.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant on mélange 50^g monoéthylcamphre, 30^g chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}), 20^g d'oxyde de zinc (grand excès), environ 300^g d'alcool à 95°.

On chauffe 20 heures au bain-marie, puis on chasse le plus d'alcool possible. On ajoute de l'eau et l'on fait une extraction à l'éther.

On lave la solution étherée avec de l'eau légèrement ammoniacale qui enlève les traces de chlorure de zinc entraîné.

On distille l'éther et le résidu est rectifié dans le vide : on recueille d'abord un peu d'éthylcamphre. Nous avons obtenu 40^g d'éthylcamphoroxime distillant à 145°, sous 11^{mm}. C'est un corps solide cristallisant très bien dans l'alcool, soluble dans l'éther et le benzène. Il fond à 93°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

(1) HALLER et BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 1643.

Poids de substance.....	^g 0,1843
» de CO ²	0,5002
» de H ² O.....	0,1818

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2915
Volume d'azote.....	18 ^{cm} ³
Température.....	14°
Hauteur barométrique.....	763 ^{mm} ,9

soit

	Trouvé.	Calculé. pour C ¹² H ²¹ NO.
C pour 100.....	74,02	73,84
H »	10,97	10,76
C »	7,34	7,18

*Détermination du pouvoir rotatoire
(en solution alcoolique à 13°).*

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2106	0 ^g ,3032
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 0^{\circ}58'$	$+ 1^{\circ}24'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{13} = + 45^{\circ}54'$	$+ 46^{\circ}10'$

L'oxime d'éthylcamphre cristallisé dans l'alcool à 90°

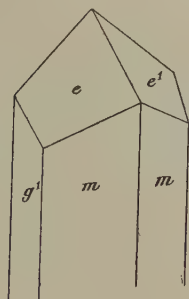


Fig. 7.

se présente en prismes orthorhombiques avec les faces *m*
et les troncatures *g'* *e'*.

Angles mesurés.

Angle de deux faces m	125.31°
Angle mg^1	116.39
Angle e^1e^1	114.52
Angle g^1e^1	122.28

Ces cristaux sont rarement terminés aux deux extrémités.

On vérifie en lumière convergente que ce corps est biaxe très biréfringent et négatif.

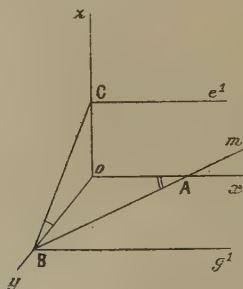


Fig. 8.

Il a un clivage facile suivant m . Au point de vue cristallographique, ce corps se rapproche beaucoup de l'oxime d'allylcamphe.

Mais les difficultés pour obtenir une lame mince de direction autre que m ne nous ont pas permis de vérifier si le plan des axes optiques était parallèle à g^1 .

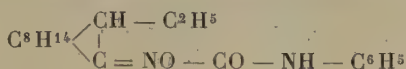
Ce corps a une modification instable à toutes les températures : elle est biaxe également. On l'obtient par surfusion.

$$\hat{A} = \frac{\widehat{mm}}{2} = 62^{\circ},45, \quad \frac{OA}{OB} = \cot A, \quad \log \frac{OA}{OB} = \bar{1},71184, \quad \frac{OA}{OB} = 0,5151,$$

$$\hat{B} = \widehat{e^1p} = 32^{\circ},28, \quad \frac{OC}{OB} = \tan A, \quad \log \frac{OC}{OB} = \bar{1},80363, \quad \frac{OC}{OB} = 0,6363.$$

Paramètres : 0,5151 : 1 : 0,6363.

Phényluréthane de l'éthylcamphoroxime



On dissout 5^g d'éthylcamphoroxime dans de la ligroïne anhydre. On ajoute 3^g d'isocyanate de phényle. On agite. Au bout de quelques minutes, on obtient une cristallisation qui gagne tout le ballon. Après quelques heures de repos, on essore. On recueille ainsi de fines aiguilles très peu solubles dans la ligroïne, plus solubles dans l'éther et fondant à 146°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g , 1646
» de CO ²	0, 1392
» de H ² O.....	0, 1248

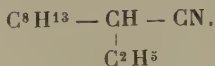
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 1727
Volume d'azote.....	13 ^{cm} ³ , 8
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	758 ^{mm} , 4

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O ² N ² .
C pour 100.....	72,76	72,61
H »	8,42	8,27
N »	9,19	8,91

Nitrile éthylcampholénique



Goldschmidt et Zurrer ⁽¹⁾ puis Nageli ⁽²⁾ enfin M. Béhal ⁽³⁾ se sont occupés de la préparation du nitrile campholénique en partant de la camphoroxime. L'un de nous a d'autre part préparé avec M. Édouard Bauer le nitrile méthylcampholénique ⁽⁴⁾.

On peut effectuer la déshydratation de cette oxime, au moyen de l'acide chlorhydrique ou du chlorure d'acétyle.

On chauffe au bain-marie pendant 4 heures, 30^g de monoéthylcamphoroxime avec 300^g d'acide chlorhydrique concentré.

On fait une extraction à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau. On chasse l'éther et le résidu est fractionné sous pression réduite.

Nous avons ainsi obtenu un liquide incolore distillant à 110° sous 11^{mm}. La réaction est quantitative.

M. Béhal avait obtenu un nitrile inactif par déshydratation de la camphoroxime avec l'acide chlorhydrique. Le nitrile éthylcampholénique que nous avons obtenu est actif.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,1442 ^g
» de CO ²	0,4311
» de H ² O.....	0,1410

⁽¹⁾ *D. chem. Ges.*, t. XVII, p. 2071.

⁽²⁾ *D. chem. Ges.*, t. XVI, p. 2981.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 834.

⁽⁴⁾ *Ann. de Chimie*, 9^e série, t. VIII, 1917, p. 140.

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁹ N.
C pour 100.....	81,53	81,35
H » 	10,86	10,73

Détermination du pouvoir rotatoire (en solution alcoolique).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,0489	1 ^g ,1842
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 7^\circ 24'$	$+ 8^\circ 20'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{13} = + 70^\circ 33'$	$+ 70^\circ 20'$

Détermination de la densité.

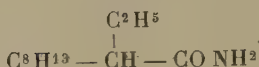
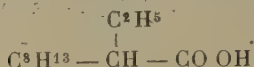
Poids d'eau à 0°.....	10 ^g ,522
Poids d'un égal volume de nitrile éthyl- campholénique.....	9 ^g ,504

$$D_0^0 = 0,903.$$

Autre mode de formation du nitrile. — Nous avons chauffé à 130°, dans un vide partiel, la carbanilide de l'éthylcamphoroxime. Il y a un dégagement d'acide carbonique et le liquide qui distille entraîne un corps solide. On sépare celui-ci par filtration.

Le corps liquide, redistillé dans le vide, passe à 110° sous 11^{mm}; c'est le nitrile éthylcampholénique obtenu précédemment. Le produit solide obtenu dans cette opération est de la diphénylurée. Goldschmidt (1) a déjà signalé cette décomposition des carbanilides.

(1) *D. chem. Ges.*, t. XXII, p. 3101.

Éthylcampholénamide**Acide éthylcampholénique**

Nous avons saponifié le nitrile éthylcampholénique par l'éthylate de sodium additionné de 1^{mol} d'eau.

Pour 15^g de nitrile éthylcampholénique, on emploie 4^g de sodium dissous dans l'alcool absolu avec 3^g, 2 d'eau.

On chauffe 6 heures au bain-marie. On distille alors l'excès d'alcool et l'on ajoute de l'eau. On fait ensuite une extraction à l'éther.

L'éther enlève l'amide et le nitrile non saponifiés, tandis que la solution aqueuse contient le sel de sodium de l'acide.

De la solution étherée, lavée, séchée, on distille la majeure partie de l'éther. Dans le résidu, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne le nitrile seul.

L'amide cristallise dans l'alcool renfermant 30 pour 100 d'eau en paillettes blanches fondant à 62°; elle est inactive.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,2048
» de CO ²	0,5562
» de H ² O.....	0,2007

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	^g 0,2074
Volume d'azote.....	19 ^{cm} ³ , 2
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm} , 1

soit

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{21}ON$.
C pour 100.....	74,07	73,84
H »	10,88	10,76
N »	7,38	7,16

La solution alcaline de l'opération précédente contient le sel de sodium de l'acide éthylcampholénique. On met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique et on l'extrait à l'éther.

Cet acide distille dans le vide à 157° sous 20^{mm} .

Il cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, et fondant à 36° ; il est inactif.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1937
» de CO^2	0,5231
» de H^2O	0,1771

soit

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^2$.
C pour 100.....	73,65	73,47
H »	10,16	10,20

Dans cette opération, il y a environ 50 pour 100 de nitrile non saponifié, et l'on obtient des quantités approximativement égales d'amide et d'acide.

Par fixation du brome sur ces derniers produits, nous avons constaté l'existence d'une liaison éthylénique dans les corps obtenus en partant des produits de déshydratation de l'éthylcamphoroxime.

Nous avons donc pensé à leur donner la formule des dérivés β -campholéniques de M. Béhal, car l'amide et l'acide que nous avons obtenus sont inactifs tous deux.

M. Béhal avait obtenu un nitrile inactif par déshydra-

tation de la camphoroxime à l'aide de l'acide chlorhydrique.

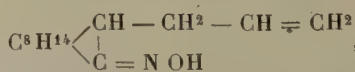
Les nitriles campholéniques substitués que nous avons obtenus en opérant la déshydratation des oximes correspondants, soit par l'acide chlorhydrique, soit par le chlorure d'acétyle, ont toujours été actifs sur la lumière polarisée.

Par hydratation de nos nitriles campholéniques substitués actifs, nous n'avons jamais obtenu que des amides et des acides inactifs.

Ces résultats correspondent aux recherches poursuivies par l'un de nous et Bauer (1) sur le nitrile méthylcampholénique.

Nous n'avons du reste jamais opéré sur des quantités suffisamment importantes d'amides et d'acide campholéniques substitués pour pousser très loin des cristallisations fractionnées.

Allylcamphoroxime



On dissout 60^g de monoallylcampbre dans 300° d'alcool à 95°. On ajoute 40^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 35^g d'oxyde de zinc.

On chauffe 20 heures au bain-marie. On distille alors l'alcool. On étend d'eau et l'on extrait à l'éther. On lave, puis on sèche, et l'on distille la solution étherée. Par rectification dans le vide nous avons recueilli 18^g d'allylcampbre non transformé et 45^g d'allylcamphoroxime. C'est un corps blanc cristallisant bien dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le benzène. Il distille à 158° sous 16^{mm} et fond à 101°.

(1) *Loc. cit.*

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1825
» de CO ²	0,5034
» de H ² O.....	0,1652

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,259
Volume d'azote.....	15 ^{cm} ³ ,9
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	753 ^{mm} ,8

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²¹ O N.
C pour 100.....	75,23	75,36
H »	10,06	10,14
N »	7,008	6,96

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 14°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,2521	0 ^g ,1721
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm} ³	$\alpha_D = + 1^{\circ} 28'$	$+ 0^{\circ} 56'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 58^{\circ} 10'$	$+ 54^{\circ} 14'$

L'oxime d'allylcampbre, cristallisé dans l'alcool, se présente en prismes orthorhombiques présentant les faces *m* et les troncatures du macrodome *a*¹.

Angles mesurés.

Angle <i>mm</i> suivant <i>g</i>	52.52'
Angle <i>mm</i> suivant <i>h</i>	126.55
Angle <i>e</i> ¹ <i>e</i> ¹	117.45
Angle <i>e</i> ¹ <i>m</i>	103.26

Ces cristaux sont rarement terminés aux deux extrémités.

En lumière polarisée convergente, le corps se présente comme un cristal biaxe très biréfringent et négatif.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 .

L'angle des axes est plus grand pour le rouge que pour le bleu.

L'angle des axes apparent dans l'air est de $2E = 15^\circ$.

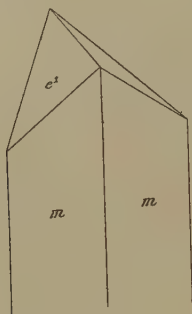


Fig. 9.

Ce corps a une modification instable à toutes les tem-

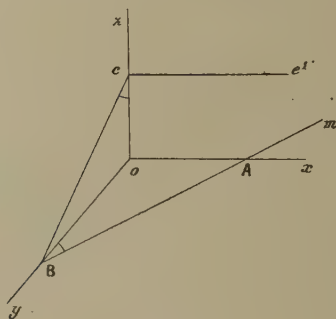


Fig. 10.

pératures, biaxe également et qu'on obtient par surfusion :

$$\hat{C} = 58^\circ 52',$$

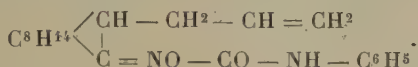
$$\hat{B} = 26^\circ 26'$$

et

$$\frac{OA}{OB} = \tan B, \quad \log \tan B = \bar{1},69647, \quad \frac{OA}{OB} = 0,4971,$$

$$\frac{OC}{OB} = \cot C, \quad \log \tan C = \bar{1},78106, \quad \frac{OC}{OB} = 0,6040.$$

Paramètres du cristal : 0,4971 : 1 : 0,6040.

Phényluréthane de l'allylcamphoroxime

On dissout 6^g d'allylcamphoroxime dans la ligroïne et l'on ajoute 3^g,5 d'isocyanate de phényle. La réaction est très rapide et des cristaux microscopiques se déposent; on les essore.

La phényluréthane de l'allylcamphoroxime est presque insoluble dans la ligroïne, très peu soluble dans le benzène et l'alcool, plus soluble dans l'éther.

Elle fond à 160°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

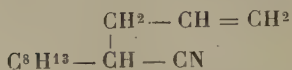
Poids de substance.....	0 ^g ,1881
» de CO ²	0,5060
» de H ² O.....	0,1357

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2436
Volume d'azote.....	18 ^{cm} ³ ,6
Température.....	17°
Hauteur barométrique.....	761 ^{mm} ,7

soit

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ O ² N ² .
C pour 100.....	73,37	73,62
H »	8,01	7,97
N »	8,81	8,58

Nitrile allylcampholénique

Nous avons essayé la déshydratation de l'allylcamphoroxime par l'acide chlorhydrique, en opérant comme précédemment. A la distillation dans le vide, nous avons obtenu une portion passant à 130°-132° sous 11^{mm}; puis un liquide qui distille jusqu'à 160°, sous 11^{mm}, dont nous n'avons pu isoler aucune fraction ayant un point d'ébullition constant. Nous n'avons donc pas pu en avoir une analyse exacte. Ce liquide contient du chlore et semble être un mélange de nitrile allylcampholénique et du produit d'addition de ce nitrile avec de l'acide chlorhydrique. Plus on prolonge l'ébullition de l'acide chlorhydrique au contact de l'oxime et plus cette seconde portion est importante.

Nous avons déshydraté l'allylcamphoroxime avec le chlorure d'acétyle. On place dans un ballon, muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant, 32^g d'allylcamphoroxime bien sèche.

On fait tomber goutte à goutte 50^g de chlorure d'acétyle. Chaque goutte détermine un violent dégagement d'acide chlorhydrique. Le contenu du ballon se liquéfie. Lorsqu'on a ajouté tout le chlorure d'acétyle, on verse le mélange sur de la glace. L'excès de chlorure se décompose. On extrait à l'éther, on lave la solution étherée à la soude et l'on élimine l'éther. Par distillation dans le vide, on recueille un produit, liquide incolore passant à 130° sous 11^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g , 5220
Poids d'un égal volume de nitrile allylcampholénique.	9 ^g , 834

$$D_0 = 0,934.$$

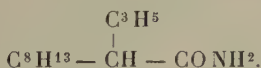
L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....		g
» de CO ²		0,2095
» de H ² O.....		0,6351
		0,1929
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ¹³ H ¹⁹ N.
C pour 100.....	82,68	82,53
H »	10,23	10,05

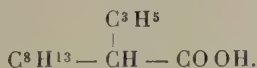
Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 14°).

	I.	II.
Poids de substance.....	2 ^g ,1044	1 ^g ,3259
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^\circ 2'$	$+ 3^\circ 50'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{14} = + 28^\circ 40'$	$+ 28^\circ 54'$

Allylcampholénamide



Acide allylcampholénique



Dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium préparée avec 8^g de sodium, on ajoute 6^g d'eau; on verse 20^g de nitrile allylcampholénique. On chauffe 6 heures au bain-marie, puis on chasse l'excès d'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. De la solution étherée, on retire l'amide allylcampholénique et le nitrile non saponifié. On les sépare en entraînant ce dernier par un courant de vapeur d'eau.

L'allylcampholénamide cristallise difficilement, car elle est très soluble dans tous les dissolvants. C'est un corps blanc fondant à 97° . Cette amide est inactive.

L'analyse donne les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1927
» de CO^2	0,5334
» de H^2O	0,1742

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,3384
Volume d'azote.....	20 ^{cm} ³ ,7
Température.....	20 ^o
Hauteur barométrique.....	766 ^{mm} ,2

soit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{ON}$.
C pour 100.....	75,5	75,36
H »	10,04	10,14
N »	7,03	6,76

La solution alcaline contient le sel de sodium de l'acide allylcampholénique. On met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique et on l'extrait à l'éther.

On obtient ainsi un corps cristallisé en petites lamelles blanches, qui distille à 156° sous 16^{mm} et qui fond à 49° .

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne. Il est inactif.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1824
» de CO^2	0,1158
» de H^2O	0,1544

soit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^2$.
C pour 100.....	74,88	75
H »	9,40	9,61

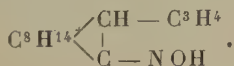
Nous avons fait le sel de potassium de l'acide allylcampholénique en ajoutant à l'acide une solution aqueuse concentrée de bicarbonate de potassium. Par addition d'alcool absolu et lavage à l'alcool absolu, nous avons dissous seulement le sel de potassium de notre acide. Ce sel cristallise très mal dans l'alcool ou dans l'eau. Nous avons fait alors l'allylcampholénate de plomb en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution d'allylcampholénate de potassium.

Ce sel de plomb cristallise bien dans l'alcool bouillant.

Dosage de plomb.

Poids de substance	0 ^g , 4154	
Poids de sulfate de plomb.....	0 ^g , 1998 ^g	
soit		
	Trouvé.	Calculé pour C ²⁶ H ³⁸ O ⁴ Pb.
Pb pour 100	32 ^g , 78	33, 12

Propylcamphoroxime



On dissout 60^g de monopropylcamphre dans 300^g d'alcool à 95°, on ajoute à cette solution 40^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 35^g d'oxyde de zinc. On chauffe 20 heures au bain-marie. On distille alors l'alcool. On reprend par l'eau et l'on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau légèrement ammoniacale, puis à l'eau pure et enfin séchée sur du chlorure de calcium. On distille l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide. Nous avons obtenu 25^g de monopropylcamphre inaltéré et 36^g d'oxime qui, par refroidissement, se prend en masse.

La propylcamphoroxime se présente en longs cristaux

blancs; elle est soluble dans le benzène, l'éther, un peu moins dans l'alcool. Elle fond à 79°.

Dans une opération où nous avons employé le chlorure double de zinc et d'hydroxylamine, le rendement a été inférieur.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	^g 0,1426
» de CO ²	0,3894
» de H ² O	0,1428

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2778
Volume d'azote.....	15 ^{cm³} ,9
Température.....	13°
Hauteur barométrique.....	761 ^{mm} ,2

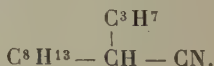
soit

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²³ NO.
C pour 100.....	74,47	74,64
H »	11,13	11
N »	6,82	6,69

Détermination du pouvoir rotatoire
(dans l'alcool à 15°).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,8089	0 ^g ,6957
Volume	10 ^{cm³}	10 ^{cm³}
Déviatiou lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 4^{\circ}26'$	$+ 3^{\circ}50'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{15} = + 54^{\circ}50'$	$+ 54^{\circ}8'$

Nitrile propylcampholénique



Nous avons déshydraté la propylcamphoroxime par l'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie, pen-

dant 8 heures, 35^g de propylcamphoroxime avec 500^g de solution d'acide chlorhydrique concentrée.

On fait une extraction à l'éther, on lave la solution étherée avec une eau alcaline et on la sèche. Après distillation de l'éther, on rectifie dans le vide.

Le nitrile propylcampholénique est un liquide incolore, distillant à 124° sous 11^{mm}.

Détermination de la densité.

Poids d'eau à 0°.....	10 ^g , 562
Poids d'un égal volume de nitrile propylcampholénique.	9 ^g , 586

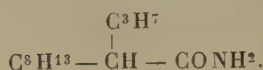
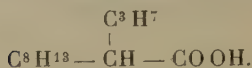
$$D_0^0 = 0,907.$$

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance	0,2152	0,2433
» de CO ₂	0,6453	0,7302
» de H ₂ O	0,2167	0,2437
soit		
	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	81,79	81,85
H »	11,19	11,13
		Calculé pour C ¹³ H ²¹ N.
		81,67
		11

Détermination du pouvoir rotatoire
(dans l'alcool à 16°).

	I.	II.
Poids de substance.....	2 ^g , 2564	1 ^g , 7275
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 10^{\circ} 31'$	$+ 8^{\circ} 2'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{16} = + 46^{\circ} 31'$	$+ 46^{\circ} 6'$

Propylcampholénamide**Acide propylcampholénique**

On chauffe au bain-marie 25^g de nitrile propylcampholénique avec une solution d'éthylate de sodium préparée en faisant dissoudre 10^g de sodium dans l'alcool absolu et en ajoutant 8^g d'eau. Au bout de 6 heures, on distille l'excès d'alcool. On ajoute de l'eau et l'on fait une extraction à l'éther. La solution aqueuse contient le sel de sodium de l'acide propylcampholénique. La solution étherée contient l'amide et le nitrile propylcampholénique.

On distille l'éther et, dans le résidu, on sépare le nitrile en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau. On rectifie l'amide dans le vide.

La propylcampholénamide est un liquide légèrement jaune distillant à 173° sous 12^{mm}. Elle est inactive.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance	0,2435 ^g
» de CO ²	0,6681
» de H ² O	0,2349

Dosage d'azote.

Poids de substance	0 ^g ,3783
Volume d'azote	23 ^{cm} ³ ,8
Température	18°
Hauteur barométrique	748 ^{mm} ,1

soit

	Trouvé.	Calculé pour C.
C pour 100	74,83	74,64
H »	10,75	11
N »	7,05	6,69

On ajoute de l'acide sulfurique à la solution alcaline contenant le propylcampholénate de sodium. L'acide est mis en liberté et on l'extrait à l'éther. Cette solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium. On distille l'éther et l'on rectifie le produit sous pression réduite.

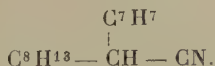
L'acide propylcampholénique est un liquide épais, incolore, inactif et distillant à 160° sous 12^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance		^g 0,2041
» de CO ²		0,5541
» de H ² O		0,1895
soit		
	Calculé	
	pour	
	C ¹³ H ²² O ² .	
	Trouvé.	
C pour 100	74,04	74,28
H - »	10,32	10,45

Dans cette opération, nous avons obtenu 10^g d'amide et moins de 2^g d'acide. Nous avons répété cette opération sur 10^g d'amide et nous avons obtenu 4^g d'acide.

Nitrile benzyleampholénique



La benzylcamphoroxime a été préparée par l'un de nous (1) par le procédé de Crismer. Nous l'avons déshydratée par l'acide chlorhydrique et ensuite par le chlorure d'acétyle.

On chauffe au bain-marie, pendant 8 heures, 30^g de benzylcamphoroxime avec 500^g d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on extrait à l'éther. La

(1) A. HALLER, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 834.

solution étherée est lavée au carbonate de soude, séchée et distillée. Par rectification sous pression réduite, nous avons obtenu un liquide incolore distillant à 195° sous 14^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance	1 ^g ,5565	1 ^g ,8737
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 8^{\circ}28'$	$+10^{\circ}8'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 54^{\circ}23'$	$+54^{\circ}4'$

Nous avons aussi effectué cette déshydratation par le chlorure d'acétyle.

Sur 35^g d'oxime bien sèche, nous avons fait tomber goutte à goutte 50^g de chlorure d'acétyle. La réaction est vive et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. En 30 minutes, la réaction est terminée. On verse le contenu du ballon sur de la glace. L'excès du chlorure d'acétyle se décompose. On fait une extraction à l'éther. A la distillation nous avons obtenu un liquide ayant même point d'ébullition, 195° sous 14^{mm}.

Détermination du pouvoir rotatoire
(solution alcoolique à 17°).

	I.	II.
Poids de substance.....	1 ^g ,5388	2 ^g ,481
Volume.....	10 ^{cm} ³	10 ^{cm} ³
Déviation lue avec une colonne de liquide de 10 ^{cm}	$\alpha_D = + 6^{\circ}50'$	$+10^{\circ}48'$
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D^{17} = + 44^{\circ}24'$	$+43^{\circ}31'$

M. Béhal avait obtenu, en partant de la camphoroxime, un nitrile inactif par déshydratation à l'aide de l'acide chlorhydrique. Dans nos expériences sur la benzylcam-

phoroxime, la déshydratation par l'acide chlorhydrique donne le nitrile le plus actif.

Détermination de la densité.

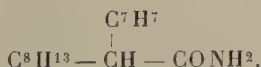
Poids d'eau.....	10 ^g ,562
Poids d'un égal volume de nitrile benzylcampholénique.	10 ^g ,547

$$D_0^0 = 0,998.$$

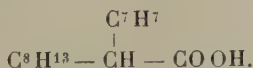
Les analyses de ces deux corps nous ont donné les résultats suivants :

		Nitrile.		
		$[\alpha]_D + 54^\circ.$	$[\alpha]_D + 44^\circ.$	
Poids de substance.....	^g	0,1732	0,2209	
» de CO ²		0,5405	0,6900	
» de H ² O		0,1390	0,1788	
soit				
		Trouvé.		Calculé pour C ¹⁷ H ²¹ N.
		I.	II.	
C pour 100....		85,11	85,19	85,36
H » 		8,89	8,99	8,78

Benzylcampholénamide



Acide benzylcampholénique



La saponification du nitrile benzylcampholénique de pouvoir rotatoire 44° et celle du nitrile de pouvoir rotatoire 54° nous ayant donné les mêmes produits inactifs, dans l'exposé de notre expérience, nous ne spécifierons pas spécialement duquel de ces deux produits nous sommes partis.

A une solution d'éthylate de sodium préparée avec 20^g de sodium dans l'alcool absolu et 17^g d'eau, on ajoute 20^g de nitrile benzylcampholénique. On chauffe 8 heures au bain-marie. On distille alors l'excès d'alcool. On ajoute de l'eau et l'on extrait à l'éther. De la solution étherée on sépare, comme dans les cas précédents, l'amide et le nitrile en entraînant ce dernier par un courant de vapeur d'eau. On rectifie l'amide dans le vide.

L'amide benzylcampholénique est un liquide légèrement jaune qui distille à 197° sous 12^{mm}.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance.....	0 ^g ,1568
» de CO ²	0,4553
» de H ² O.....	0,1299

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g ,2902
Volume d'azote.....	13 ^{cm} ³ ,8
Température.....	20°
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm} ,3

soit

	Trouvé.	Calculé pour CH ¹⁷ O ²³ N.
C pour 100.....	79,19	79,37
H »	9,20	8,94
N »	5,36	5,44

La solution aqueuse obtenue dans notre opération précédente contient le sel de sodium de l'acide benzylcampholénique.

On met cet acide en liberté par addition d'acide sulfurique. On l'extrait à l'éther. Cette solution, après distillation de l'éther laisse cristalliser l'acide.

L'acide benzylcampholénique est un corps blanc très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, la ligroïne. Par

évaporation presque complète de sa solution alcoolique, il cristallise en masse. Il distille à 204° sous 12^{mm} et fond à 68° .

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance	^g 0,1971
» de CO_2	0,5709
» de H^2O	0,1529

soit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{O}^2$.
C pour 100	79	79,07
H »	8,63	8,52

ÉQUILIBRES DU SYSTÈME TERNAIRE : EAU, SULFATE DE SOUDE ET SULFATE D'AMMONIAQUE;

PAR MM. CAMILLE MATIGNON ET FERNAND MEYER.

Le problème de la fabrication du sulfate d'ammoniaque à partir de l'ammoniaque et du bisulfate de soude présente à l'heure actuelle un intérêt pratique, qui n'est pas sans importance, si l'on tient compte, d'une part, des prix élevés de l'acide sulfurique et de la nécessité d'importer des pyrites étrangères pour sa fabrication; et, d'autre part, de la surproduction de bisulfate dont la plus grande partie constitue encore un résidu embarrassant.

Pour résoudre logiquement ce problème, il convient d'étudier la solubilité simultanée des deux sulfates et, d'une façon plus générale, de déterminer tous les états

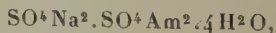
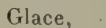
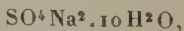
d'équilibre d'une solution contenant les deux sulfates en présence des différents constituants solides susceptibles d'apparaître dans ces solutions. C'est cette étude préliminaire que nous avons d'abord entreprise en limitant nos recherches à la pression atmosphérique.

EXAMEN THÉORIQUE DU PROBLÈME.

I. *Systèmes divariants.* — Nous pouvons *a priori* envisager la nature du problème à résoudre. Quels sont les différents corps solides susceptibles de se séparer d'une solution aqueuse contenant les deux sels (sulfate d'ammoniaque, sulfate de soude) dans les conditions les plus variées?

Le sulfate de soude existe sous deux formes stables, le sel anhydre et le sel de Glauber à 10 molécules d'eau, le sulfate d'ammoniaque n'est connu qu'à l'état anhydre; ces deux sels (sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque) peuvent former un sel double signalé depuis longtemps, $\text{SO}^4\text{Na}.\text{AzH}^4.2\text{H}^2\text{O}$; enfin, au-dessous de 0° , la glace pourra se séparer de la solution.

Ainsi donc, suivant les conditions de température et de concentration, la solution laissera déposer l'un ou plusieurs des corps suivants :



avec cette réserve toutefois que cette liste est une liste minimum, car certains sels doubles, dont la zone de stabilité serait limitée à un intervalle de température restreint, auraient pu échapper jusqu'ici à l'attention des

chimistes. Ces corps hypothétiques, s'ils existent réellement, se rencontreraient fatalement dans l'étude systématique des équilibres.

Considérons la solution bisaline, en équilibre avec l'un des constituants solides précédents; l'ensemble forme un système à deux phases, la solution et le solide, et à trois constituants indépendants (eau, SO^4Na^2 , SO^4Am^2), par conséquent un système trivariant, qui devient divariant du fait de la fixation de l'une des variables du système, la pression, que nous maintenons constante. Pour définir un état d'équilibre, il nous reste comme variables la température et les concentrations de la solution en sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque. Dans un système divariant, deux de ces variables sont indépendantes, nous aurons toujours un état d'équilibre en choisissant arbitrairement deux de ces variables; mais alors la troisième, qui est fonction des deux autres, se trouve déterminée. Nous pourrions représenter géométriquement chaque état d'équilibre par un point figuratif défini par ses trois coordonnées dans l'espace, le lieu de ces points sera une surface.

D'après cela, l'ensemble des états d'équilibre sera représenté par une surface complexe, constituée par cinq nappes indépendantes correspondant à chacune des phases solides possibles.

II. *Systèmes monovariants.* — La solution peut être en équilibre en présence de deux phases solides, le système est alors monovariant sous pression constante et par suite le nombre infini des états d'équilibre ne dépend que d'une variable indépendante; les deux concentrations, par exemple, sont fonction de la température et par conséquent toutes deux déterminées, quand la température a été fixée.

Les points figuratifs des équilibres, dans la représenta-

tion géométrique, seront situés sur des courbes dans l'espace, formées par les intersections des nappes correspondant aux équilibres divariants.

Par exemple, la courbe représentant les équilibres de la solution en présence des sels solides, SO^4Am^2 et SO^4Na^2 , résultera de l'intersection des deux nappes respectivement en équilibre avec le sulfate de soude anhydre et le sulfate d'ammoniaque.

Il semblerait donc, d'après cela, que nous devrions obtenir dix courbes d'équilibre correspondant chacune à l'un des groupements deux à deux, des cinq phases solides possibles; en réalité, certaines de ces courbes représentent des états d'équilibre instables, nous ne pouvons les prévoir *a priori* et seule l'expérience permettra de les reconnaître.

III. *Systèmes invariants*. — La solution peut être en équilibre avec trois phases solides, nous avons alors un système invariant sous pression constante; le nombre des équilibres est fini, en réalité, il n'y a plus qu'un état d'équilibre. Nous sommes en présence de points triples, c'est-à-dire de points communs à trois nappes distinctes. Par exemple, sous la pression atmosphérique, nous aurons un seul équilibre de la solution en présence des trois phases solides : SO^4Na^2 , SO^4Am^2 , sel double.

Théoriquement, il devrait exister autant de point triples que de combinaisons trois à trois des cinq phases solides, c'est-à-dire dix; en réalité un certain nombre de ces points correspondent à des états d'équilibres instables.

La solution pourra-t-elle être en équilibre avec quatre phases solides ?

Si la pression du système est variable, la variance est alors nulle, le système admet un état d'équilibre. Par exemple, il existe une température, une pression, une concentration en sulfate de soude et une concentration

en sulfate d'ammoniaque, pour lesquelles la solution est en équilibre avec les quatre phases solides : SO^4Am^2 , sel double, $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$ et glace. Il pourrait arriver que cette pression fût précisément la pression atmosphérique, auquel cas notre système étudié sous cette pression constante pourrait comporter un tel état d'équilibre. C'est là, *a priori*, une coïncidence peu probable, mais elle n'est pas impossible.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Les systèmes binaires.

L'étude complète du système envisagé comprend les cas particuliers où l'un des constituants (sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque) fait défaut. Nous avons alors les équilibres binaires monovariants (à pression constante) eau, sulfate d'ammoniaque et eau, sulfate de soude dont l'étude a été faite depuis longtemps.

I. *Équilibre eau, sulfate de soude.* — Gay-Lussac ⁽¹⁾ le premier a déterminé avec soin la solubilité du sulfate de soude anhydre dans l'eau. Plus tard, Løwell ⁽²⁾ a donné la courbe de solubilité du sel de Glauber. De Coppet ⁽³⁾ a construit la branche de courbe correspondant à l'équilibre glace. Dans ces derniers temps, Berkeley ⁽⁴⁾ a repris la mesure de la solubilité des deux sulfates de soude stables, et Richards et Wells ⁽⁵⁾ ont étudié avec beaucoup de soin le point de transition entre

(1) GAY-LUSSAC, *Ann. de Chim.*, 2^e série, t. XI, 1819, p. 312.

(2) LØWELL, *Ann. de Chim.*, 3^e série, t. XLIX, 1857, p. 50.

(3) DE COPPET, *Ann. de Chim.*, 4^e série, t. XXV, 1872, p. 539.

(4) BERKELEY, *Trans. Royal Soc.*, t. CCIII, A, 1904, p. 209.

(5) RICHARDS et WELLS, *Zeits. phys. Chem.*, t. XLIII, 1903, p. 471.

le sulfate de soude anhydre et le sulfate hydraté; ils en ont fixé la température à $32^{\circ},383$, rapportée au thermomètre à hydrogène.

Voici le Tableau des solubilités mesurées par ces différents expérimentateurs :

		Sel anhydre (en grammes) dans 100 ^g d'eau.				Centi-mol. de sel dans 100 ^g de solution.
	Tempéra- ture.	Gay-Lussac.	Lœwell.	Berkeley.	De Coppet.	
I	— 1,2...	»	»	»	4,06	2,705
IO	— 0,6...	»	»	»	2,0	1,38
IL	0....	»	5,02	4,40	»	3,35
	10....	»	9,0	8,98	»	5,81
	15....	»	13,2	»	»	8,20
	20....	»	19,40	19,1	»	11,43
	25....	»	28,0	»	»	15,38
	30....	»	40,0	41,1	»	20,09
L	32,383	»	»	»	»	»
	32,5...	»	»	49,6	»	»
	35....	»	»	»	»	23,26
LM	40,15.	48,71	»	48,2	»	22,87
	50....	»	»	46,7	»	22,42
	50,40.	46,82	»	»	»	»
	59,79.	45,42	»	»	»	»
	60....	»	»	45,3	»	21,99
	70....	»	»	44,1	»	21,66
	70,61.	44,35	»	»	»	»
	80....	»	»	43,3	»	21,39
	84,42.	42,90	»	»	»	»
	90....	»	»	42,6	»	21,11
	100....	»	»	42,2	»	21,04
	101,9...	»	»	42,2	»	»

Au début de nos recherches, nous avons repris la détermination du point de transition, tant comme exercice préliminaire que comme vérification de l'exactitude des valeurs absolues données par notre thermomètre, toutes corrections effectuées; nous avons trouvé $32^{\circ},3$

alors que les expériences de Richards et Wells avaient conduit à la valeur $32^{\circ},38$.

Le diagramme complet de l'équilibre est représenté dans la figure 1, la concentration de la solution est dé-

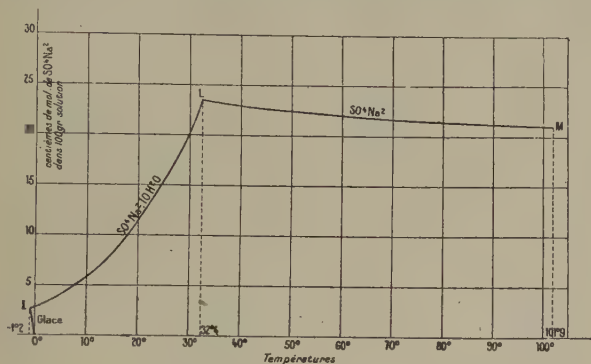


Fig. 1.

finie par le nombre de centi-molécules contenues dans 100^g de solution.

II. *Équilibre eau, sulfate d'ammoniaque.* — La courbe de solubilité du sulfate d'ammoniaque dans l'eau a été déterminée par Mülder ⁽¹⁾ en 1864. De Coppet ⁽²⁾, Rüdorff ⁽³⁾, Guthrie ⁽⁴⁾ ont successivement étudié la branche de courbe correspondant à la phase glace.

Le point cryohydratique, d'après de Coppet, serait à $-19^{\circ},05$ et d'après Guthrie à -17° . En présence de ce désaccord, nous avons effectué une nouvelle détermination de cette température, et mesuré la solubilité du sel à -16° .

(¹) MÜLDER, *Recherches sur les solubilités*. Rotterdam, 1864.

(²) DE COPPET, *Ann. de Chim.*, 4^e série, t. XXV, 1872, p. 536.

(³) RUDORFF, *Pogg. Ann.*, t. CXLV, 1872, p. 610.

(⁴) GUTHRIE, *Phil. Magaz.*, 5^e série, t. I, 1876, p. 364.

Voici les résultats obtenus par les divers expérimentateurs et par nous :

	Température.	Sel anhydre (en grammes) dans 100 ^g d'eau.				Centi-mètres de sel dans 100 de solution
		Mülder.	De Coppet.	Rüdorff.	Guthrie.	
E	— 19,5..	»	»	»	»	»
	— 19,05.	»	62,2	»	»	»
	— 17....	»	»	»	71,5	»
EO	— 18....	»	60,0	»	»	28,39
	— 16....	»	»	»	66,7	»
	— 11....	»	40,0	»	»	21,63
	— 10,8..	»	»	»	40,1	»
	— 7,9..	»	»	30	»	»
	— 6....	»	»	»	25,0	»
	— 5,45.	»	20,0	»	»	12,62
	— 5,20.	»	»	20	»	»
	— 2,8..	»	»	10	»	»
	— 2,6..	»	»	»	11,1	»
	— 2,3..	»	»	8	»	»
	— 1,10.	»	»	4	»	»
EC	— 16....	»	»	»	»	64,8
	0....	70,6	»	»	72,2	29,79
	10....	73	»	»	»	31,32
	19....	»	»	»	76,1	31,95
	20....	75,4	»	»	»	»
	30....	78	»	»	»	32,54
	40....	81	»	»	»	33,17
	50....	84,4	»	»	»	33,88
	60....	88	»	»	»	34,63
	70....	91,6	»	»	»	35,44
	80....	95,3	»	»	»	36,19
	90....	99,2	»	»	»	36,94
	100....	103,3	»	»	»	37,70
	108,9..	107,5	»	»	»	38,46
						39,22

La température du point cryohydratique a été déterminée en refroidissant lentement une solution saturée de sulfate d'ammoniaque en présence du sel en excès, maintenue constamment en mouvement par un agitateur. La

courbe de refroidissement donne nettement pour cette température $-19^{\circ},5$. Nous donnons dans la figure 2

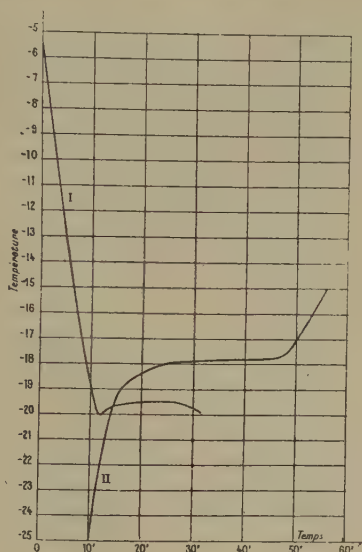


Fig. 2.

une des courbes obtenues dans ces conditions (courbe I). La masse solidifiée, réchauffée lentement, permet de construire la courbe II qui fournit un palier aux environs de -18° , mais ce mode opératoire ne peut servir pour fixer la température cherchée, car les échanges calorifiques sont retardés dans la masse solide qui ne peut être agitée, le système n'est pas en équilibre et par suite un retard se manifeste dans le palier.

Cependant la courbe II, convenablement interprétée, conduit en fait à la même température que la courbe I. Aucun phénomène perturbateur de l'échauffement ne peut se produire tant qu'on n'atteint pas la température de l'eutectique, auquel cas commencent simultanément la fusion d'une partie de la glace et la dissolution d'une fraction du sel; la température à déterminer correspondra

donc au commencement de modification dans l'allure de la courbe. Or ce changement d'allure correspond bien au palier de la courbe de refroidissement.

Nous avons trouvé qu'à -16° , 100^s de solution contiennent 29,79 centi-molécules de sulfate d'ammoniaque. Cette valeur est supérieure à ce qu'on obtient en interpolant les expériences de Coppet, elle donne à la courbe de solubilité une allure plus régulière.

Le diagramme de la figure 3 donne la représentation

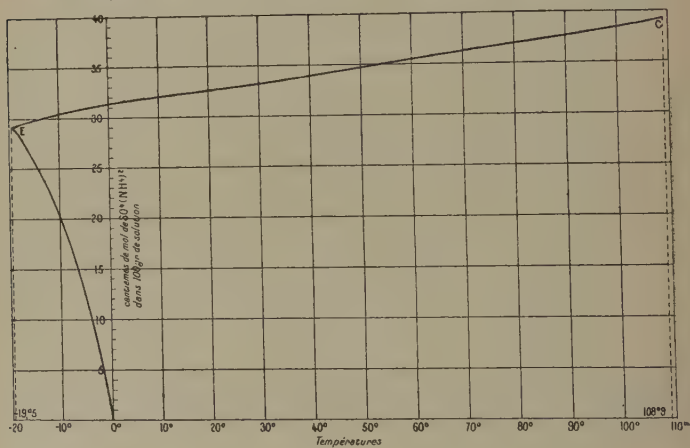


Fig. 3.

géométrique des différents états d'équilibre dans le système (eau, sulfate d'ammoniaque). On l'a obtenu en joignant aux données anciennes les résultats de nos propres essais. La concentration de la solution est définie par le nombre de centièmes de la molécule de sulfate contenus dans 100^s de solution.

Les points E et C qui limitent la courbe EC ont les coordonnées suivantes :

	T.	Centi-mol. dans 100 ^s de solution.
Eutectique E.....	$-19^{\circ},5$	29,12
Point d'ébullition solution saturée C..	$108^{\circ},9$	39,22

Le système ternaire.

Plan du travail. — Nous avons déterminé expérimentalement les courbes d'équilibre correspondant aux systèmes monovariants avec deux phases solides, la détermination de ces courbes suffit à caractériser la forme des surfaces. Chaque point de courbe a été obtenu en fixant la température et déterminant les concentrations des deux sels dans la solution saturée à cette température; en un mot, en effectuant la mesure des solubilités.

Chacun des points triples a été l'objet d'études spéciales. On a déterminé les coordonnées de ces points en profitant du phénomène thermique qui se produit dans un système à deux phases solides quand apparaît la troisième phase. Par exemple, laissons refroidir lentement la solution en équilibre avec le sulfate d'ammoniaque et le sulfate de soude anhydre, tous deux solides; quand le système atteindra la température du point triple, les deux sulfates solides entreront en réaction pour donner naissance au sel double en manifestant un phénomène thermique qui se traduira par une modification dans la courbe de refroidissement; la température du point triple correspondra à cette modification.

On évitera d'ailleurs un retard à la transformation en projetant de temps à autre dans le mélange un cristal du sel double préalablement préparé.

Mode opératoire. — Le système à étudier, solution en présence de sel, est maintenu, à température constante, dans une large éprouvette en verre mince, dont l'intérieur est muni d'un agitateur en verre mu par une petite turbine hydraulique.

Cette éprouvette-laboratoire est placée dans un bain d'eau cylindrique volumineux, isolé thermiquement sur sa paroi latérale à l'aide d'un feutre et muni d'un cou-

vercle avec des ouvertures convenablement disposées. Le bain est chauffé par l'intermédiaire d'une petite rampe à gaz et d'un régulateur sensible à toluène plongeant dans le bain. On obtient ainsi une température qui ne varie pas d'un demi-degré quelle que soit la durée de l'expérience. Cet appareil est utilisable pour les températures comprises entre la température ordinaire et 100° ; au delà de 100° , on remplace l'eau du bain par une solution de chlorure de calcium.

Les températures inférieures à la température ordinaire ont été obtenues par une circulation d'eau de Seine dans le bain; on peut régler alors la température à 1 degré près.

Pour préparer la solution, on introduit dans l'éprouvette les deux sels, devant constituer les deux phases solides, après les avoir bien pulvérisés et bien mélangés; on ajoute une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre totalement l'un ou l'autre des deux sels à la température de la réaction et l'on met en marche l'agitateur, pour maintenir les sels en suspension.

Une même expérience est toujours répétée en mettant initialement en excès, tantôt le sel ammoniacal, tantôt le sel sodique, et en variant la proportion d'excès, de manière à faire apparaître, s'ils pouvaient exister dans les conditions de l'expérience, des sels doubles nouveaux inconnus. On est certain que de tels sels ne se forment pas quand ces divers essais conduisent toujours à la même phase liquide quelles que soient les proportions relatives des deux phases solides en présence de la solution.

L'équilibre, pour être atteint, exige une agitation assez prolongée, surtout dans le voisinage de la température ordinaire. Pour les basses températures, l'agitation doit être maintenue pendant près de 15 heures pour obtenir une composition invariable.

Quand on juge la solution saturée, on cesse l'agitation,

on enlève l'agitateur, on laisse déposer les sels en suspension et l'on effectue un prélèvement de la liqueur claire surnageante. Ce prélèvement exige des précautions.

Dans les cas les plus simples, on se sert d'une pipette maintenue pendant la saturation dans une éprouvette plongeant elle-même dans le bain et l'on prélève le liquide clair à l'aide de cette pipette qui a même température que lui.

Quand les solutions sont assez fortement concentrées (au delà de 60°), la séparation des sels s'effectue difficilement; la pipette pesée à l'avance est raccordée avec l'ajutage d'une boule remplie de coton de verre et pourvue d'un deuxième ajutage recourbé, diamétralement opposé au premier. La partie recourbée permet de prélever le liquide sans aspirer le sel déjà déposé et le coton de verre joue le rôle de filtre.

On sort rapidement la pipette remplie, on en détache la boule avec le caoutchouc de raccord, on vide le liquide dans un pèse-filtre taré et l'on détermine l'augmentation de poids de la pipette et celui du pèse-filtre. La somme de ces deux augmentations fournit le poids de la solution isolée.

La quantité de matière adhérente à la pipette ne dépasse jamais $0^{\text{g}},2$ pour un prélèvement total d'environ 15^{g} .

Connaissant le poids de solution, il suffit de déterminer les poids de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de soude qui y sont contenus pour obtenir les deux concentrations. A cet effet, toute la matière prélevée est additionnée d'eau, puis amenée au volume de 100^{cm^3} dans une fiole jaugée; on y dose séparément l'ammoniaque et le sulfate de soude, en opérant sur des parties aliquotes de cette solution, environ 5^{cm^3} .

L'ammoniaque est dosée dans un appareil Schloesing, tandis qu'une évaporation ménagée, suivie d'une calcina-

tion, permet d'obtenir la quantité de sulfate contenu dans les 5^{cm}³ prélevés.

Nous avons ainsi déterminé 90 points de solubilité appartenant à différentes courbes.

Dans l'étude de la courbe de solubilité en présence de deux sels, comme, par exemple, les deux sels SO^4Na^2 , SO^4Am^2 , nous avons pris comme matière première saline pour faire la solution, soit un mélange de ces deux sels, tantôt avec excès de l'un, tantôt avec excès de l'autre, soit le sel double seul, soit le sel double et le sel ammoniacal, soit le sel double et le sel sodique, etc. On se rend compte, en effet, que le système étudié appartenant à l'équilibre à deux phases solides SO^4Na^2 , SO^4Am^2 , tout corps étranger à l'équilibre, comme le sel double, comme le sel sodique hydraté, doit disparaître et se transformer dans l'un ou dans les deux sels formant les phases solides du système.

Tous ces détails d'expériences seront spécifiés dans l'étude particulière de chaque courbe.

DÉTERMINATION DES COURBES DE SOLUBILITÉ.

1. *Équilibre monovariant. Phases solides* : SO^4Na^2 et SO^4Am^2 . — Les résultats expérimentaux de cette étude sont réunis dans le Tableau suivant qui donne les concentrations (définies comme on l'a dit plus haut) en fonction de la température, ainsi que le mélange de sels employé, dans chaque expérience, pour obtenir la solution.

Mélange salin initial.	T.	Centi-mol. dans 100 ^g solution.	
		SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
Sel double + 2SO ⁴ Na ²	62,5	27,49	11,77
Sel double + 2SO ⁴ Am ²	62,5	27,58	11,50
SO ⁴ Na ² + SO ⁴ Am ² en excès..	79	29,16	11,15
Sel double + 2SO ⁴ Na ²	79	28,90	»
Sel double + 3SO ⁴ Am ²	79	28,91	11,56
SO ⁴ Na ² + SO ⁴ Am ² en excès..	80,5	29,33	11,57
Sel double + 3SO ⁴ Am ²	96	30,04	11,52
Sel double.....	98	30,65	12,23
SO ⁴ Na ² + SO ⁴ Am ² en excès..	99	31,18	11,72
» ..	100	30,62	11,27
» ..	108	31,49	11,40
» ..	109	31,63	11,35

Les courbes AB, A'B' (*fig. 4*) traduisent ces résultats expérimentaux; la courbe AB donne en ordonnée la con-

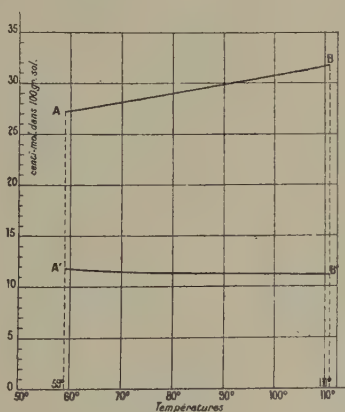


Fig. 4.

centration en sulfate d'ammoniaque et la courbe A'B' la concentration en sulfate de soude. D'une manière générale, les courbes désignées par des lettres accentuées sont relatives au sulfate de soude.

Nous pouvons ajouter ici les coordonnées des points A, point triple (SO⁴Na², SO⁴Am², sel double), et B, point d'ébullition de la solution saturée, sur lesquels nous reviendrons plus tard.

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
A.....	59°	27,25	11,75
B.....	111°	31,75	11,25

II. *Équilibre monovariant. Phases solides : SO⁴Am², sel double.* — Les résultats expérimentaux s'étendent du point triple II (glace, 3^e phase) au point triple A

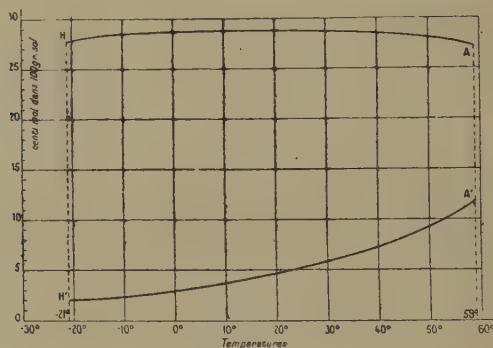


Fig. 5.

(SO⁴Na², 3^e phase), dont nous verrons la détermination ultérieurement.

Mélange salin initial.	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
H.....	-20°	28,00	2,00
Sel double + SO ⁴ Am ²	-19	28,05	2,10
».....	-19	28,05	2,25
».....	-1	28,57	3,34
».....	+17	28,61	4,55
».....	+19	28,23	»
».....	19,5	28,92	»
».....	21	28,75	4,89
».....	22	28,46	»
».....	30	28,58	»
».....	33	28,58	6,38
».....	33,5	28,24	6,63
SO ⁴ Na ² + SO ⁴ Am ² en excès.	35	28,78	6,58
Sel double + SO ⁴ Am ²	38,5	28,90	7,09
».....	44	28,54	7,87
».....	44	28,83	8,08
SO ⁴ Na ² + SO ⁴ Am ² en excès.	44,5	28,20	7,92
».....	44,5	28,20	8,06
Sel double + SO ⁴ Am ²	52	27,85	9,42
».....	58	27,70	10,87
A.....	59	27,25	11,75

Les branches de courbe HA, H'A' représentent l'ensemble de ces données (fig. 5).

III. *Équilibre monovariant. Phases solides : sel double, SO^4Na^2 .* — La courbe de cet équilibre commence au point triple A et se termine au point triple D (3^e phase,

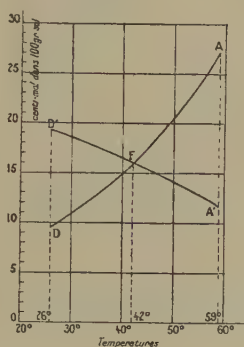


Fig. 6.

$\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), point de transition du sulfate de soude anhydre en sulfate hydraté dans une solution saturée de sulfate de soude et de sulfate d'ammoniaque.

Mélange salin initial.	T.	SO^4Am^2 .	SO^4Na^2 .
D.....	26 ⁰	9,50	19,25
Sel double + SO^4Na^2	29	10,55	18,46
».....	33,5	12,32	17,75
».....	38,5	14,54	16,67
».....	46	18,13	15,08
SO^4Am^2 + SO^4Na^2 en excès,.	50	21,08	13,73
Sel double + SO^4Na^2	58	25,31	12,34
A.....	59	27,25	11,75

Ces résultats sont traduits dans les deux courbes DA et D'A' (fig. 6).

IV. *Équilibre monovariant. Phases solides : sel double, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.* — La courbe correspondant à cet équilibre est limitée aux points triples D (3^e phase,

SO^4Na^2) et H (3^e phase, glace). Ce dernier point triple (phases solides : sel double, glace, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$) se

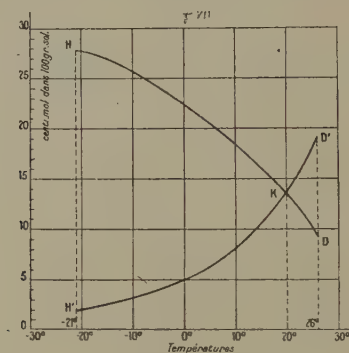


Fig. 7.

confond pratiquement, comme nous le verrons, avec un autre point triple, sel double, glace, SO^4Am^2 .

Mélange salin initial.	T.	SO^4Am^2 .	SO^4Na^2 .
H.....	-20 ^o	28,0	2,0
Sel double + $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$	-13	»	2,98
».....	+ 1	22,02	5,21
$\text{SO}^4\text{Am}^2 + \text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ en excès.	10	18,47	8,22
».....	11	17,70	9,05
».....	14	16,36	10,46
Sel double + $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$	14	16,26	10,80
».....	19	14,36	13,05
».....	25,5	10,06	18,82
D.....	26	9,50	19,25

Les branches HD, H'D' correspondent aux nombres de ce Tableau (fig. 7).

V. *Équilibre monovariant. Phases solides : SO^4Na^2 , $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.* — La courbe DL, allant du point triple D (3^e phase, sel double) au point L, représente tous les points figuratifs de ces états d'équilibre. La figure 8 donne, avec les courbes DL, D'L', tous les états d'équilibre.

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
D.....	26°	9,50	19,25
L.....	32° 3	0,0	23,50

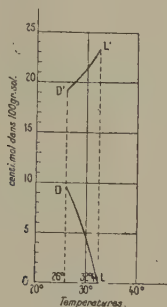


Fig. 8.

VI. *Équilibre monovariant. Phases solides : glace, SO⁴Am².* — Les courbes HE, H'E' représentent cet équilibre (fig. 9).

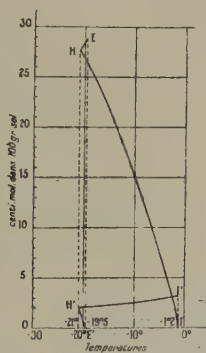


Fig. 9.

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
H.....	-21°	28,0	2,0
E.....	-18°	28,39	0,0

VII. *Équilibre monovariant. Phases solides : glace, SO⁴Na². 10 H²O.* — Cet équilibre est représenté par les courbes HI, H'I' dont les coordonnées extrêmes sont les suivantes (fig. 9) :

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
H.....	— 21°	28,0	2,0
I.....	— 1°, 2	0,0	2,70

VIII. *Équilibres monovariants, correspondant aux points d'ébullition.* — Les solutions saturées de sulfate

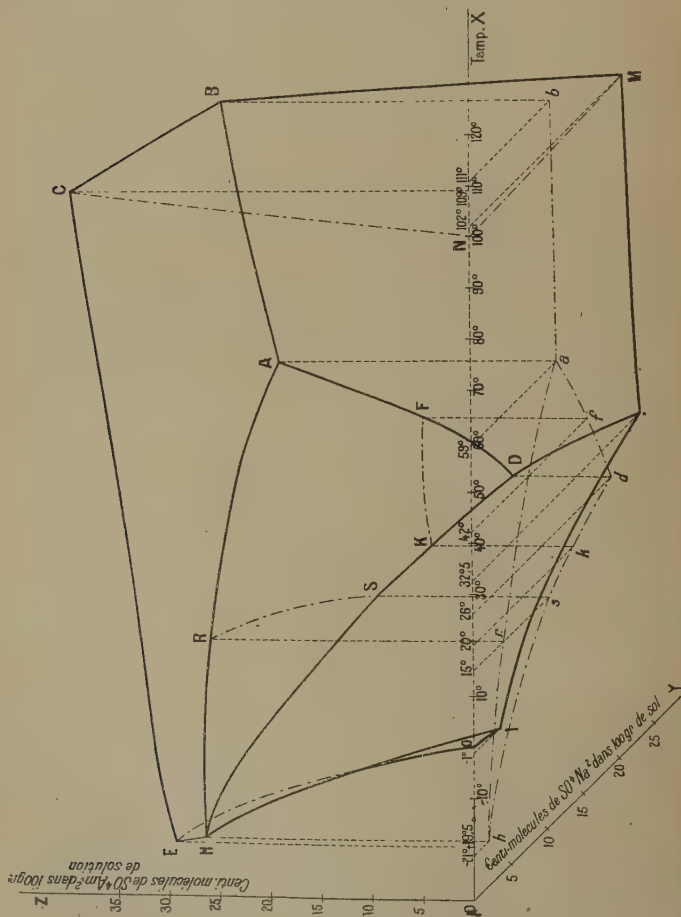


Fig. 10.

de soude seul, de sulfate d'ammoniaque seul, et du mélange des deux sulfates, bouillent respectivement, sous la pression atmosphérique, aux températures de 108°, 9,

102° et 111°; les concentrations correspondantes sont les suivantes :

Phase solide.	Point.	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
SO ⁴ Am ²	C	108, ⁰ ₉	39,22	0,0
SO ⁴ Na ²	M	102	0,0	21,0
SO ⁴ Na ² , SO ⁴ Am ² .	B	111	31,75	11,25

Les courbes BC, BM représentent respectivement les points d'ébullition des solutions saturées de sulfate d'ammoniaque avec des quantités variables de sulfate de soude, et des solutions saturées de sulfate de soude en présence de quantités variables de sulfate ammoniacal (*fig. 10*). Ces équilibres sont monovariants.

IX. *Équilibres divariants.* — La représentation dans l'espace des équilibres monovariants précédents fait apparaître les nappes correspondant aux équilibres divariants constitués par une seule phase solide. L'examen de la figure 10 montre nettement ces nappes :

- ABCEHA. Surface d'équilibre par rapport au sulfate ammoniacal.
- AHDA.... Équilibres en présence du sel double.
- DLIHD... Équilibres en présence du sulfate de soude hydraté.
- ABMLDA. Équilibres en présence du SO⁴Na².
- EHIOE... Phase solide, glace.

Enfin, en joignant aux courbes BC, BM des points d'ébullition, les courbes NM et NC (N, 100°, eau pure) et les points d'ébullition des diverses solutions de sulfate de soude d'une part et de sulfate d'ammoniaque d'autre part, on obtient la surface BCNMB qui donne les points d'ébullition de toutes les solutions possibles en sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque.

La figure 10 est une figure en perspective obtenue en portant sur l'axe des Y la concentration en sulfate de soude, sur l'axe des Z la concentration en sulfate d'ammoniaque et sur l'axe des X la température.

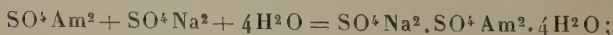
Les courbes — . — . — . indiquent dans le plan des cotes nulles ($z = 0$) la projection des différentes courbes de l'espace.

DÉTERMINATION DES POINTS TRIPLES.

Nous avons donné les coordonnées des points triples, nous allons exposer les recherches qui ont permis de les déterminer.

I. *Point triple A.* — Soit d'abord le point triple A caractérisé par les trois phases solides SO^4Na^2 , SO^4Am^2 , sel double. Prenons une solution saturée chaude vers 70° , par exemple, en présence des phases solides SO^4Na^2 et SO^4Am^2 , c'est-à-dire correspondant à un point de la courbe BA; laissons refroidir lentement la solution, le point figuratif se déplacera sur BA dans le sens de B vers A; quand nous serons en A, s'il n'y a aucun retard à la transformation, la phase sel double apparaîtra, les sels ammoniacal et sodique s'uniront entre eux pour former ce sel double et il restera finalement les deux phases sel double et sulfate d'ammoniaque ou sel double et sulfate de soude, suivant le sel qui sera en excès par rapport à l'autre; puis le refroidissement continuant, le point figuratif se déplacera dans le premier cas le long de la branche AH; dans le second, suivant la branche AD.

Au point A s'est donc produite la transformation suivante, que nous démontrerons être exothermique :



elle a pour effet de ralentir le refroidissement. Un thermomètre plongé dans la solution manifestera l'arrivée au point A par un palier ou tout au moins une discontinuité dans la courbe de refroidissement. On évitera le retard à la transformation en ajoutant de temps à autre un petit cristal de sel double.

Voici, par exemple, deux courbes de refroidissement obtenues : la première, R, à partir du sulfate d'ammoniaque en excès (*fig.* 11), donc avec passage de la courbe

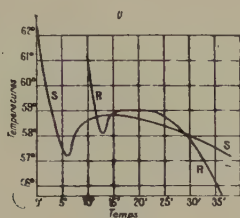
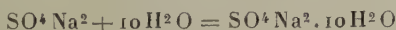


Fig. 11.

d'équilibre BA sur la courbe AH ; la deuxième, S, à partir du sulfate de soude en excès, donc avec passage de la courbe BA sur la courbe AD.

La première courbe donne un palier plus net que la deuxième ; en tenant compte du déplacement du zéro du thermomètre, ces deux courbes donnent respectivement 59° et 58°, 8 pour le point A. Ces déterminations, jointes à d'autres analogues, ont conduit finalement à 59°. Les concentrations qui lui correspondent sont lues sur la courbe BA au point 59°. La sursaturation exagérée dans la courbe S empêche la température de se relever suffisamment.

II. *Point triple D.* — Par un déplacement semblable sur la droite AD, c'est-à-dire en présence des phases solides, sel double et SO^4Na^2 , on atteint de même le point D où apparaît la phase $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. On facilite la transformation exothermique



par une addition de petits cristaux du sel de soude hydraté.

La courbe de refroidissement de la figure 12 donne 25°, 8 (après correction du zéro) pour la température du point triple D.

Remarquons ici que, après passage par le point D, le système ne peut évoluer par refroidissement que dans la

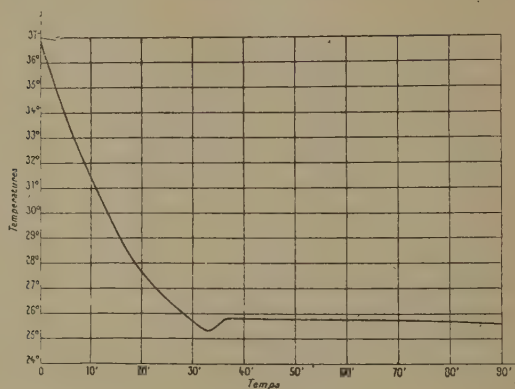


Fig. 12.

direction DH, c'est-à-dire en présence des deux phases solides $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et sel double, et non dans la direction DL, qui entraînerait une élévation de température.

Nous donnons également en passant une courbe de

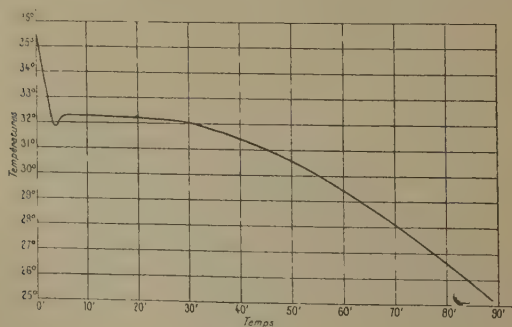


Fig. 13.

refroidissement (fig. 13) correspondant au point L de transition dans le système binaire, eau, sulfate de soude, courbe déterminée au début de nos essais comme exercice

préliminaire. Nous avons trouvé, toutes corrections faites, $32^{\circ},3$; les expériences de Richards ont conduit à $32^{\circ},383$.

III. *Point triple H.* — Les courbes AH et DH, appartenant à la nappe sel double, peuvent rencontrer la nappe glace, avant de se couper elles-mêmes, en deux points, que nous appellerons provisoirement H_1 et H_2 , ou bien se couper en un point H' avant d'atteindre la nappe glace, ou bien enfin se couper exactement sur cette nappe elle-même, en un point que nous désignerons par II.

Dans la première hypothèse, nous aurons deux points H_1 et H_2 à déterminer, avec les phases solides : glace, SO^4Am^2 , sel double et glace, sel double, sulfate hydraté (*fig. 14*); dans la deuxième, nous aurons encore

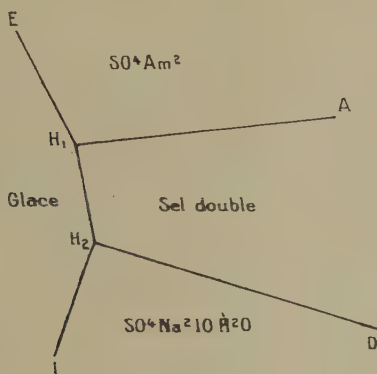


Fig. 14.

deux points triples H' et R, H' correspondant aux phases solides : SO^4Am^2 , sel double et $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, et R aux phases : glace, SO^4Am^2 et $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$ (*fig. 15*); enfin, nous pourrions encore rencontrer le cas très particulier où les deux points H' et R, ou H_1 et H_2 se confondraient en un seul H.

Soit à déterminer le point II' (*fig. 15*). Nous réalisons un état d'équilibre, sulfate d'ammoniaque, sel double,

dont le point figuratif est sur la courbe AH' , puis nous refroidissons progressivement, ce qui déplace le point figuratif sur la courbe AH' dans le sens de A vers H' . Si nous atteignons et dépassons H' , sans produire les trans-

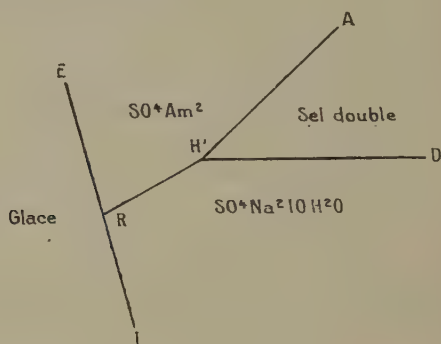


Fig. 15.

formations correspondantes, nous devons faire cesser l'état instable, qui peut persister au delà de H' , en ajoutant un cristal de sel sodique hydraté. Par conséquent, nous devons pendant le refroidissement, quand nous nous rapprocherons du point cherché, ajouter de temps à autre un petit cristal de sulfate à 10 molécules d'eau. La transformation une fois provoquée (disparition de la phase sel double et formation de la phase sel de soude hydraté) se traduira par un phénomène thermique et une modification correspondante dans l'allure de la courbe de refroidissement. Nous aurons ainsi la température correspondant au point H' .

Le même point H' pourra être atteint à partir de l'équilibre sel double, sel de soude hydraté. On provoquera la transformation par l'addition d'un cristal de sulfate d'ammoniaque.

Le point H_1 (fig. 14) serait atteint en laissant refroidir lentement une solution saturée en présence des phases solides, sulfate d'ammoniaque, sel double et provoquant

l'apparition de la phase glace par l'introduction de petits morceaux de glace. De même, pour le point H_2 , en partant de l'équilibre solution, sel double, sel de soude hydraté, avec addition de glace.

Nous avons ainsi effectué 16 déterminations en nous plaçant dans les différents cas que nous venons d'envisager.

Les solutions sont refroidies, à travers une double enveloppe qui régularise et ralentit le refroidissement, dans un bain d'acétone et de neige carbonique maintenu vers -45° . On lit, chaque minute, le thermomètre plongeant dans la solution agitée.

Voici les résultats obtenus :

Solution initiale.	Cristal ajouté.	Température.
1. Sel double et sulfate Am.....	$SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$	-20^0
2. »	»	$-20,6$
3. »	»	$-20,8$
4. Sel double et $SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$...	$SO^4 Am^2$	-21
5. » ...	»	-21
6. $SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$ et $SO^4 Am^2$...	»	$-20,9$
7. Sel double et $SO^4 Am^2$	glace	$-20,8$
8. »	»	$-20,8$
9. »	$SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$	-21
10. Sel double et $SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$...	glace	$-22,5$
11. » ...	$SO^4 Am^2$	$-21,1$
12. » ...	glace	-21
13. Sel double et $SO^4 Am^2$	»	$-20,8$
14. Sel double et $SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$.	»	$-20,9$
15. $SO^4 Am^2$ et $SO^4 Na^2 \cdot 10 H^2 O$...	»	$-20,9$
16. » ...	glace	$-20,8$

Les courbes correspondantes sont données dans les figures 16, 17 et 18.

Faisons observer tout d'abord que le thermomètre, qui nous a servi dans ces études, est un thermomètre à toluène divisé en degrés et sur lequel on ne peut apprécier que le dixième. On a déterminé à plusieurs reprises sa correction à 0° .

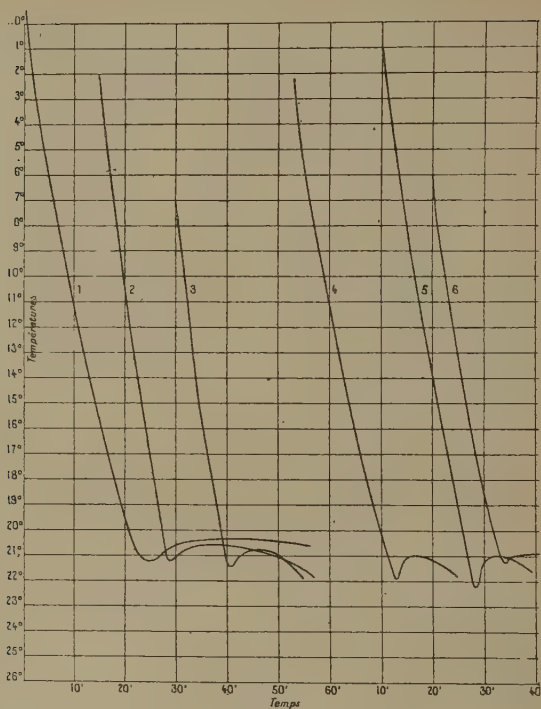


Fig. 16.

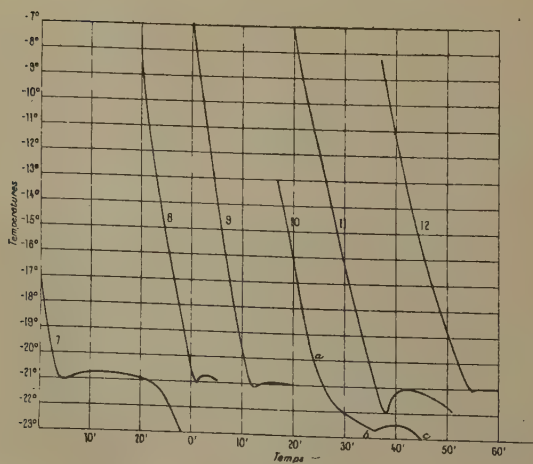


Fig. 17

La température des paliers dans les différentes courbes ne s'éloigne pas sensiblement de -21° ; nous en concluons dans une première approximation que les points

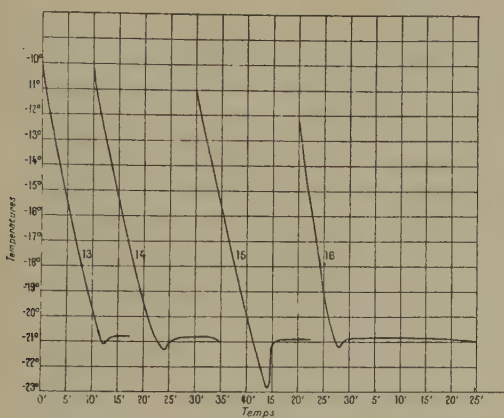


Fig. 18.

H_1 et H_2 ou H' et R sont voisins les uns des autres, et nous pourrions pratiquement, dans l'établissement des représentations graphiques de nos résultats, les confondre en un même point.

Toutefois, il importe de remarquer que la courbe 10 nous a donné un palier sensiblement plus bas à $-22^{\circ},5$. L'examen de cette courbe montre d'ailleurs nettement qu'un premier phénomène thermique commence à se manifester bien avant $-22^{\circ},5$. Un ralentissement accidentel de la transformation pourrait à la rigueur expliquer cette anomalie. Cette transformation se produirait d'abord très lentement, la vitesse irait progressivement croissante, puis, quand elle atteindrait une valeur comparable à celle des autres essais, la chaleur dégagée serait alors insuffisante pour ramener le système à sa vraie température de transformation.

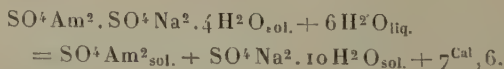
Mais une discussion plus approfondie nous oblige à

éliminer cette hypothèse; d'abord, parce que la transformation commence manifestement à -20° et non vers -21° et ensuite parce qu'une vitesse croissante aurait donné une courbe régulière et non une courbe accusant deux phénomènes bien distincts, l'un correspondant à la branche ab , l'autre à la partie bc .

Nous nous trouvons, par conséquent, dans le cas de la figure 15, avec deux points H' et R caractérisés par les températures respectives -20° et -21° . La transformation du point H' , moins exothermique ou plus lente, s'est réalisée progressivement pendant le refroidissement de -20° à $-22^{\circ},7$; à ce moment le système instable est passé au point H , mais la chaleur dégagée a été insuffisante pour ramener tout le système à -21° .

Nous avons essayé de reproduire le même phénomène. La courbe 14 (*fig.* 18) indique bien également un changement d'allure à partir de -20° , mais le système instable au-dessous de -21° ne s'est pas maintenu à des températures inférieures comme dans le cas de l'expérience 10. Néanmoins les deux phases sont encore bien nettes dans cet essai.

Dans les expériences 10 et 14, la transformation, correspondant au point H' , amène la disparition de la phase sel double et l'apparition de la phase sulfate d'ammoniaque, suivant la réaction exothermique suivante :



La conclusion nous paraît donc bien nette. Les deux courbes d'équilibre avec phases solides respectives : sel double et sulfate d'ammoniaque, sel double et sulfate de soude hydraté, se rencontrent d'abord en un point H' à la température de -20° avant d'atteindre la surface glace; les deux nappes sulfate d'ammoniaque et sulfate de soude hydraté ont alors une courte ligne commune qui

rencontre la nappe glace au point R vers -21° . Comme nous l'avons dit plus haut, nous confondons ces deux points en un seul pour la simplification des représentations géométriques des résultats.

Nous avons également, en vue de résoudre ce point expérimental délicat, étudié la marche du thermomètre, dans un système, préalablement solidifié par un refroidissement lent, puis réchauffé progressivement. L'impossibilité de régulariser la température dans un tel système nous a fait abandonner cette façon de procéder.

Sulfate double de soude et d'ammoniaque.

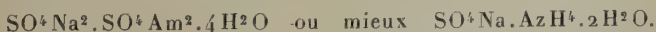
I. *Historique.* — Le sulfate double de soude et d'ammoniaque a été signalé pour la première fois par Seguin ⁽¹⁾ en 1814. Au cours de travaux sur le hongroyage, il remarqua que « le sulfate d'alumine, qui contient un excès de sulfate d'ammoniaque, décompose le muriate de soude et donne un sulfate double ».

Un simple mélange de sulfate de sodium et de sulfate d'ammoniaque, ou encore de sulfate d'ammoniaque et de chlorure de sodium, produit ce même sel.

Quelques années plus tard, Riffault ⁽²⁾ en donna l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
2 Az H ³	9,83	9,68
Na ² O.....	17,92	18,55
2 SO ³	46,24	45,74
5 H ² O.....	26,01	26,03

La formule du sel est donc



Mitscherlich ⁽³⁾ étudia la forme cristalline du sel. Il

⁽¹⁾ SEGUIN, *Ann. de Chim.*, t. XCI, 1814, p. 219.

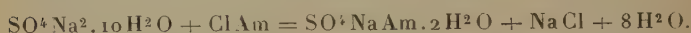
⁽²⁾ RIFFAULT, *Ann. de Chim.*, 2^e série, t. XX, 1822, p. 432.

⁽³⁾ MITSCHERLICH, *Pogg. Annal.*, t. LVIII, 1843, p. 469.

se présente en prismes orthorhombiques portant en particulier les faces de l'octaèdre rhombique et de l'octaèdre rectangulaire.

Schiff⁽¹⁾, dans un assez long Mémoire, apporta quelque contribution à la connaissance du sel double.

Ce sel se forme quand on pulvérise ensemble du sel de Glauber et du chlorure d'ammonium, la matière sèche se transforme en une matière fluide qui laisse déposer le sel double par refroidissement :



Le sulfate double hydraté ne s'effleurit pas à l'air.

100 parties d'eau dissolvent d'après Schiff 46,6 parties de sel hydraté.

Retgers⁽²⁾ prétend avoir obtenu, en maintenant pendant longtemps une solution concentrée de sel double à 50°-70°, une farine cristalline constituée par de petits cristaux qu'il regarde comme le sel double anhydre. Cette affirmation ne repose que sur l'analyse incomplète suivante :

	Calculé.	Trouvé.
SO^4Na^2	51,8	50,5
$\text{SO}^4(\text{AzH}^+)^2$	48,2	»
H^2O	0,0	3,2

Nous n'avons jamais trouvé cette phase solide en nous plaçant dans les conditions les plus variées ; si elle existe effectivement, c'est une forme instable dont nous n'avons pas réussi à provoquer l'apparition.

Smith⁽³⁾ a publié en 1896 un dernier travail sur le sel double, il s'est surtout occupé de sa stabilité à la chaleur comparée à celle du sulfate d'ammoniaque seul.

(1) SCHIFF, *Liebig's Ann.*, t. CXIV, 1860, p. 68.

(2) RETGERS, *Zeits. phys. Chem.*, t. VIII, 1891, p. 58.

(3) SMITH, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. XV, 1896, p. 3.

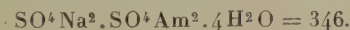
Ajoutons, pour terminer cet historique, que Lang ⁽¹⁾ et Reinsch ⁽²⁾ ont l'un et l'autre repris l'étude cristallographique de ce sel.

II. *Préparation et analyse.* — Dans l'ignorance où nous étions, au début de nos recherches, des conditions de stabilité du sel double, nous l'avons préparé en suivant les indications données par Smith. Plus tard, comme nous le verrons plus loin, il a été facile de l'obtenir à partir des deux constituants sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque.

Voici les résultats de l'analyse de trois échantillons distincts :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
SO ⁴ Na ² ...	41,55	41,37	41,0	41,04
AzH ³	9,81	9,80	»	9,82

III. *Étude thermochimique.* — Nous en avons d'abord fait l'étude thermochimique. Deux échantillons provenant de deux préparations différentes ont été dissous dans le calorimètre, ce qui a permis d'en déterminer la chaleur de dissolution aux environs de 15°. Voici les valeurs obtenues, rapportées à la molécule

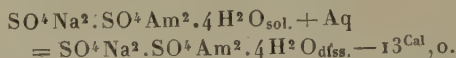


	Température de la dissolution.	Poids dissous dans 500 ^g d'eau.	Chaleur de dissolution.
	^o	^g	^{Cal}
Échantillon I.....	14	3,9488	—13,03
»	15	3,1793	—13,05
Échantillon II.....	16	4,8685	—12,93
»	16	4,9810	—12,97
		Moyenne.....	—13,00

⁽¹⁾ LANG, *Sitzungsb. Acad. Wien.*, t. XLV, 1862, p. 108.

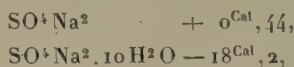
⁽²⁾ REINSCH, *Zeits. Krystall.*, t. IX, 1884, p. 561.

La chaleur de dissolution vers 15°, pour une concentration de 4^g à 5^g dans 500^g d'eau, est donc $-13^{\text{Cal}}, 0$:



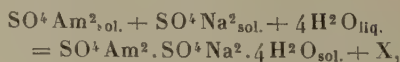
La chaleur de dissolution du sulfate d'ammoniaque à 16° a été trouvée égale à $-2^{\text{Cal}}, 46$; Thomsen avait indiqué autrefois $-2^{\text{Cal}}, 4$.

Nous avons vérifié, d'autre part, qu'à cet état de dilution les solutions de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de soude, mêlées ensemble, ne donnent lieu qu'à un phénomène thermique négligeable. En tenant compte, en outre, des chaleurs de dissolution connues du sulfate de soude sous ses deux formes anhydre et hydraté :



nous allons pouvoir calculer la chaleur de formation du sel double.

De l'équation génératrice,

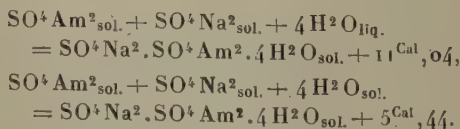


on déduit

$$\text{X} - 13^{\text{Cal}} = -2^{\text{Cal}}, 4 + 0^{\text{Cal}}, 44,$$

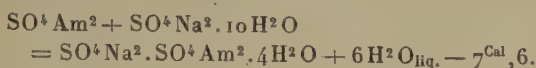
d'où X, chaleur de formation à partir de l'eau liquide, est égal à $11^{\text{Cal}}, 04$.

A partir de l'eau solide, la valeur précédente s'abaisse à $5^{\text{Cal}}, 44$:



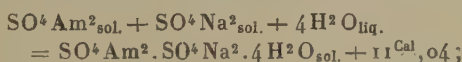
La chaleur de formation à partir du sulfate de soude

hydraté devient au contraire négative :



En possession des données thermochimiques précédentes, on peut se rendre compte des phénomènes thermiques sur l'existence desquels repose la détermination des points triples.

Prenons comme exemple le point A (phases solides, SO^4Na^2 , SO^4Am^2 , sel double, *fig.* 10). Nous suivons la marche d'un thermomètre quand le système se déplace sur la ligne BA. Supposons le système avec excès de sulfate de soude; quand on atteint le point A, il se produit dans les phases solides une transformation qui introduit la phase nouvelle sel double au détriment de la phase sulfate d'ammoniaque qui disparaît. On a donc :



c'est là le phénomène principal, sur lequel vient se superposer une action secondaire. En effet, l'accaparement de l'eau pour la formation du sel double entraîne une précipitation correspondante en sulfate d'ammoniaque et sulfate de soude. Au point A, nous avons dans 100^g de solution 27,25 centi-molécules de sulfate d'ammoniaque et 11,75 centi-molécules de sulfate de soude, soit environ :

SO^4Na^2	16,68
SO^4Am^2	36,03
Eau.....	47,30

A chaque molécule de sel double formé correspond une élimination d'eau de $4\text{H}^2\text{O}$, c'est-à-dire 72^g et par suite une précipitation de 41,4 centi-molécules de SO^4Am^2 et de 17,8 centi-molécules de SO^4Na^2 .

Or les chaleurs de dissolution de ces deux sels sont

respectivement $-2^{\text{Cal}},4$ et $0^{\text{Cal}},44$; par suite les phénomènes thermiques correspondant à la précipitation seront de $+1^{\text{Cal}}$ et de $-0^{\text{Cal}},08$, soit comme résultante $+0^{\text{Cal}},92$, ce qui fera 12^{Cal} environ pour la formation du sel double et la précipitation.

Ce chiffre de 12^{Cal} ne représente que le premier terme d'une série dont tous les termes sont positifs. En effet, les $41,4$ centi-molécules de SO^4Am^2 précipités sont formés à leur tour de $41,4$ centi-molécules de sel double qui prendront une quantité d'eau proportionnelle et entraîneront une nouvelle précipitation. Il est facile de voir que le phénomène thermique sera mesuré finalement par l'expression suivante :

$$\text{ou} \quad 12^{\text{Cal}} + 12^{\text{Cal}} \times 0,414 + 12^{\text{Cal}} \times 0,414 \times 0,414 + \dots$$

$$12^{\text{Cal}} (1 + 0,414 + \overline{0,414}^2 + \overline{0,414}^3 + \dots).$$

La somme de la série $1 + 0,414 + \overline{0,414}^2 + \overline{0,414}^3 + \dots$ est égale à $\frac{1}{1 - 0,414}$. On obtient donc finalement pour la chaleur dégagée

$$12^{\text{Cal}} \times \frac{1}{1 - 0,414} = 20^{\text{Cal}},4$$

pour une quantité de sel double formé représentée en molécule par

$$1 + 0,414 + \overline{0,414}^2 + \dots = \frac{1}{1 - 0,414}.$$

IV. *Solubilité du sel double.* — Nous avons constaté que le sel double est stable en présence de la solution saturée entre 20° et 42° , car l'étude de sa solubilité montre que la phase liquide a des concentrations moléculaires équivalentes en sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque, dans cette région des températures.

Au-dessous de 20° et au-dessus de 42° , on trouve des

concentrations différentes, le sel se décompose partiellement et le point figuratif de l'équilibre se déplace dans le premier cas sur la courbe KH, avec phases solides, sel double et sulfate de soude hydraté, ou sur la courbe FA dans le deuxième, avec phases solides, sel double et sulfate de soude anhydre (*fig. 10*).

La courbe de solubilité correspond à la ligne KF (*fig. 19*). Voici les coordonnées expérimentales de quelques points de cette courbe :

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
K	20°.....	13,76	13,76
	21.....	13,58	13,97
	28.....	14,59	14,44
	35.....	15,11	15,15
F	42.....	16,0	16,0

En partant du sel double seul, nous avons trouvé au-dessous de 20° :

T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
14°.....	16,36	10,46
11.....	17,70	9,05
10.....	18,47	8,22

Ce sont bien là des points appartenant à la courbe KH. Au-dessus de 42°, les valeurs obtenues sont placées sur la courbe FA :

T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
50°.....	21,08	13,73
98.....	30,65	12,23

Au-dessous de 20° et au delà de 42°, les solubilités étant plus grandes en molécules de sulfate d'ammoniaque qu'en molécules de sulfate de soude, on conçoit la possibilité de l'apparition des phases SO⁴Na² ou



Dans la figure 10, la courbe KF représentant la solubilité du sel double est la courbe d'intersection de la nappe ADHA relative au sel double, avec le plan bissecteur de l'angle droit formé par les plans XOY et XOZ.

Dans la figure 19, où sont représentées simultanément les courbes de solubilité tant en sulfate d'ammoniaque qu'en sulfate de soude avec des concentrations exprimées

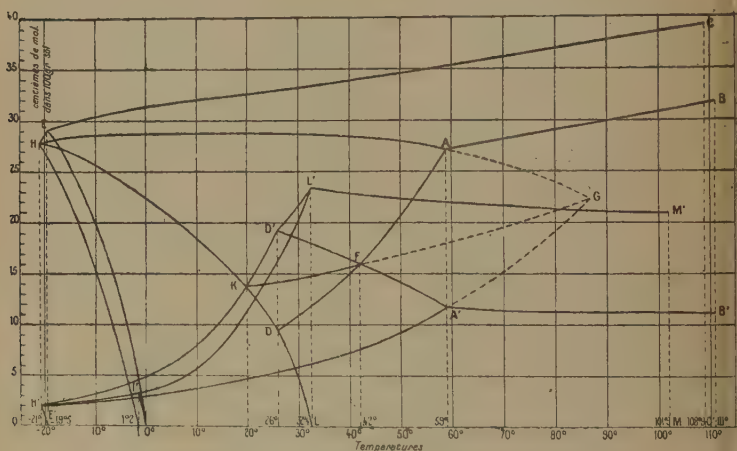


Fig. 19.

toujours en centi-molécules dans 100^g de la solution, il est possible de faire certaines vérifications qui donnent à ce mode de représentation original un certain intérêt.

Considérons, par exemple, le point F, point de rencontre des lignes DA et D'A' qui donnent respectivement les concentrations en sulfate d'ammoniaque et en sulfate de soude dans l'équilibre monovariant : sel double, SO_4Na^2 ; il est facile de vérifier que ce point appartient à la courbe de solubilité du sel double. (Nous rappelons que les courbes désignées par des lettres accentuées sont relatives au sulfate de soude.)

Supposons, en effet, le système monovariant : SO^4Na^2 , sel double en équilibre au point F ; en ce point les concentrations des deux sels sont égales, enlevons la phase solide SO^4Na^2 , le système reste en équilibre, et nous nous trouvons maintenant en présence d'un nouveau système monovariant (disparition simultanée d'une phase et d'un constituant) correspondant à l'équilibre : sel double en présence de sa solution. Le point F appartient donc bien à la courbe de solubilité du sel double. Il en est de même du point K, point de rencontre des lignes DH et D'H'.

En accord avec ces prévisions, la courbe de solubilité expérimentale du sel double s'est bien placée de manière à passer par les points K et F.

Puisque les concentrations des deux sels sont les mêmes dans la phase liquide en équilibre avec le sel double, la courbe KF représente à la fois la solubilité du sel sodique et celle du sel ammoniacque.

Remarquons encore que les courbes AH, A'H', ou plutôt leurs prolongements, se rencontrent en un point G ; par ce même point G doit également passer la courbe de solubilité. C'est en effet ce que montre la figure. Les équilibres correspondant aux branches des courbes AG, A'G et FG sont des équilibres instables.

Les mêmes observations pourraient être faites pour d'autres courbes.

V. *Régions de stabilité du sel double.* — Comme il résulte de ce qui a été dit précédemment, on obtiendra le sel double en évaporant une solution contenant molécules égales des deux sels générateurs à une température comprise entre 20° et 42° , c'est-à-dire entre les points K et F.

On pourra cependant obtenir ce même sel, dans un intervalle de température plus étendu, comme l'indique

la nappe ADHA relative à ce sel. Cette nappe s'étend, en effet, entre les températures extrêmes 59° (A) et -20° (H); à toutes les températures intermédiaires, il sera possible de préparer le sel double.

Proposons-nous, par exemple, de préparer le sel double à la température de 15° . La nappe du sel double est coupée par le plan isotherme 15° , suivant la courbe RS, dont les coordonnées extrêmes sont les suivantes (fig. 10):

	SO^4Am^2 .	SO^4Na^2 .
R.....	29,0	4,8
S.....	16,0	11,4

Nous dissolvons les deux sulfates, dans les proportions relatives correspondant au point S, puis nous laissons évaporer; le sel double commence à se déposer quand les concentrations atteignent celles du point S; le point figuratif représentant les états successifs de la solution se déplace progressivement sur l'isotherme SR, en continuant à déposer le sel double. Il faut arrêter l'évaporation au plus tard quand on atteint le point R.

On peut calculer, *a priori*, la quantité de sel double maxima qu'il sera théoriquement possible d'isoler. Prenons 16 centi-molécules de SO^4Am^2 et 11,4 centi-molécules de SO^4Na^2 , c'est-à-dire 21^g,12 et 17^g,19 de ces deux sels; dissolvons dans l'eau à 15° et laissons évaporer à cette température. Le sel double commencera à se déposer aussitôt que la quantité d'eau deviendra moindre que

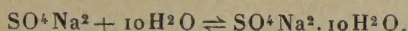
$$100 - (21,12 + 17,19) = 61^g,7,$$

sa proportion augmentera jusqu'au moment où l'on atteindra le point R. Soit x le nombre de centi-molécules de sel double alors cristallisé, les poids moléculaires respectifs des deux sulfates étant 132 et 142, nous aurons la relation

$$\frac{21,12 - 1,32x}{17,19 - 1,42x} = \frac{29}{4,8}$$

qui nous permettra de déterminer x . On trouve ainsi pour x la valeur 11,4 et par suite pour le poids de sel double déposé 31^g,2 en partant d'un mélange salin initial pesant 38^g,3. Il est bien évident que, dans la pratique, on s'arrêterait avant d'atteindre la concentration du point R.

INFLUENCE DU SULFATE D'AMMONIAQUE
SUR LE DÉPLACEMENT DU POINT DE TRANSITION :



La courbe DL dont les coordonnées extrêmes sont les suivantes (*fig. 10*) :

	T.	SO ⁴ Am ² .	SO ⁴ Na ² .
L.....	32°,3	0,0	23,50
D.....	26°	9,50	19,25

représente la variation des points de transformation du sulfate de soude anhydre en sulfate hydraté ou inversement de l'hydraté en anhydre sous l'influence du sulfate d'ammoniaque.

L'abaissement du point de transformation augmente naturellement avec la quantité de sulfate d'ammoniaque en présence et atteint 6°,3 au point D; à ce moment, 100^g de la solution contiennent 0^{mol},192 de SO⁴Na² et 0^{mol},095 de SO⁴Am², tandis qu'au point L 100^g de solution contenaient 0^{mol},235 de sulfate de soude.

On déduit de ces chiffres que les solutions ont les compositions suivantes :

	L.	D.
SO ⁴ Am ²	0	12,54
SO ⁴ Na ²	33,37	27,26
H ² O	66,63	60,20
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

ou en rapportant à 100^g d'eau :

	L.	D.
SO ⁴ Am ²	0	20,8
SO ⁴ Na ²	50,8	45,24
H ² O.....	100	100

On voit que l'abaissement du point de transformation est fonction à la fois de la diminution de sulfate de soude dissous et de l'introduction du sulfate d'ammoniaque.

Toutefois, pour des additions assez faibles de sulfate d'ammoniaque, l'influence prédominante est due au sel additionné et l'on conçoit que l'abaissement qui en résulte puisse servir à déterminer le poids moléculaire du sel ajouté.

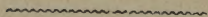


TABLE DES MATIÈRES.

TOME IX (9^e SÉRIE).

	Pages.
Synthèses au moyen de l'amidure de sodium : VIII. Alcools phényldiméthyléthylque, benzyl, <i>o-m-p</i> -métho-benzyl et <i>p</i> -méthoxybenzyl diméthyléthylques; par MM. ALBIN HALLER et ÉDOUARD BAUER.....	5
Sur une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique; par M. RENÉ DUBRISAY.....	25
Étude sur la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques; par M. J. GUINCHANT.....	49
Étude sur la fonction acide dans les dérivées méthéniques et méthiniques; par M. J. GUINCHANT (<i>suite et fin</i>).....	109
Sur les amides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodés; par M. ÉTIENNE BOISMENU.....	144
Synthèses au moyen de l'amidure de sodium : VII. Préparation et étude de quelques monoalcoyl et dialcoylcamphres et de leurs dérivés; par MM. A. HALLER et J. LOUVRIER...	189
Équilibres du système ternaire : eau, sulfate de soude et sulfate d'ammoniaque; par MM. CAMILLE MATIGNON et FERNAND MEYER.....	251
Table des matières du Tome IX de la 9 ^e série.....	293

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

58500 Quai des Grands-Augustins, 55.
